

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 7 JANVIER 1935.

PRÉSIDENCE DE M. P.-A. DANGEARD.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **A. Lacroix** s'exprime ainsi en déposant sur le bureau, au nom des Auteurs, 4 volumes in-4° et un Atlas :

La description du Bassin houiller de la Sarre et de la Lorraine est aujourd'hui terminée. Elle est publiée par le Service des Topographies souterraines sous les auspices de M. le Ministre des Travaux publics qui, après la guerre, avait chargé de la direction de cette étude notre Confrère, M. Charles Barrois, et notre regretté Correspondant, Georges Friedel.

Ces volumes sont de MM. Paul Bertrand et Paul Corsin et de M. Gérard Waterlot. Le tome III comprend la *Description géologique* rédigée par M. Pierre Pruvost, professeur à l'Université de Lille.

Je suis heureux de féliciter, au nom de l'Académie, M. Ch. Barrois et ses collaborateurs pour cette belle œuvre qui fait honneur à la Science française.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Démonstration élémentaire de formules sur la répartition des nombres premiers.* Note de M. **Émile Borel.**

1. On sait, d'après les éléments de l'analyse combinatoire, que, si l'on pose

$$(1)\qquad C_{2n}^{n}=\frac{(2n)!}{n!\,n!},$$

le nombre C_{2n}^{n} est un nombre entier et satisfait aux inégalités

$$(2)\qquad \frac{1}{2n}\,2^{2n}<C_{2n}^{n}<2^{2n}.$$

Désignons par $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_k$ les nombres premiers supérieurs à n et inférieurs à $2n$; d'après (1), ces facteurs premiers figurent dans l'entier C_{2n}^{n};

on a donc

(3) $$n^k < \alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_k \leq C_{2n}^n < 2^{2n},$$

c'est-à-dire

(4) $$k \log n < 2n \log 2.$$

Le nombre k des nombres premiers compris entre n et $2n$ satisfait donc à l'inégalité

(5) $$k < \frac{2n \log 2}{\log n}.$$

Ce résultat, obtenu par un calcul simple et élémentaire, est démontré sans restriction quel que soit l'entier n.

2. Un calcul analogue à celui qui a donné la formule (3) s'appliquerait, en utilisant C_{2n+1}^n, au cas des nombres premiers compris entre m et $m/2$, m impair; on obtiendrait ainsi, en considérant successivement les α compris entre m et $m/2$, les β compris entre $m/2$ et $m/4$, les γ compris entre $m/4$ et $m/8$, etc.,

(6) $$\begin{cases} \alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_k < 2^m, \\ \beta_1 \beta_2 \ldots \beta_i < 2^{\frac{m}{2}}, \\ \gamma_1 \gamma_2 \ldots \gamma_j < 2^{\frac{m}{4}}; \end{cases}$$

de sorte qu'en désignant par $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_p$ tous les nombres premiers inférieurs à m, on a

(7) $$\lambda_1 \lambda_2 \ldots \lambda_p < 2^{m + \frac{m}{2} + \frac{m}{4} + \ldots} < 2^{2m}.$$

3. Reprenons la formule (1) et cherchons quels facteurs premiers figurent dans C_{2n}^n, en plus de $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_k$. Soient β un nombre premier inférieur ou égal à n, et s le nombre entier, tel que

(8) $$s\beta \leq n < (s+1)\beta.$$

On a donc

(9) $$2s\beta \leq 2n < (2s+2)\beta.$$

On distinguera deux cas suivant que $2n$ est inférieur ou supérieur à $(2s+1)\beta$; si l'on a

(10) $$2s\beta \leq 2n < (2s+1)\beta,$$

le facteur β figure exactement $2s$ fois au numérateur comme au dénomina-

teur de (1), il disparaît donc du quotient; si l'on a

$$(11) \qquad (2s+1)\beta \leqq 2n < (2s+2)\beta,$$

le facteur β figure $2s+1$ fois au numérateur et $2s$ fois au dénominateur; il subsiste donc une fois dans C_{2n}^n. Les facteurs premiers de C_{2n}^n, en dehors des α, sont donc les β vérifiant les inégalités (11), où s est un entier supérieur ou égal à 1; c'est-à-dire que ces β vérifient l'une des doubles inégalités

$$(12) \qquad \frac{2n}{4} < \beta \leqq \frac{2n}{3}; \quad \frac{2n}{6} < \beta \leqq \frac{2n}{5}; \quad \frac{2n}{8} < \beta \leqq \frac{2n}{7}; \quad \ldots.$$

La longueur totale des intervalles à l'intérieur desquels peut être compris β est donc σ, en posant

$$(13) \qquad \sigma = 2n\left(\frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} - \frac{1}{6} + \frac{1}{7} - \frac{1}{8} + \ldots\right) = 2n\left(\log 2 - \frac{1}{2}\right).$$

Bien entendu, les inégalités (12) sont en nombre limité, puisque, d'après (8), s ne peut dépasser n; il est cependant commode de prolonger la série (13) indéfiniment; l'erreur commise est d'autant plus faible que n est plus grand.

Resterait à tenir compte des nombres premiers β dont le carré est inférieur à $2n$ et qui peuvent ainsi figurer dans C_{2n}^n avec un exposant supérieur à l'unité; on doit les négliger dans une première approximation, car, si β^2 est inférieur à $2n$, on a

$$(14) \qquad \beta > \sqrt{2n}$$

et, d'après (7), le produit des nombres premiers satisfaisant à (14) est inférieur à $2^{2\sqrt{2n}}$; on négligera *a fortiori* les β tels que β^3, β^4, etc. soient inférieurs à $2n$.

4. En utilisant les résultats précédents et la formule (7), on pourrait trouver une limite inférieure du produit des nombres premiers compris entre n et $2n$; mais cette limite inférieure différerait assez sensiblement de la limite supérieure donnée par la formule (3); je préfère exposer, sans m'astreindre à tous les développements qui seraient nécessaires pour rendre les raisonnements rigoureux, les calculs simples par lesquels on retrouve la valeur asymptotique bien connue.

On peut induire de (3) que, si les nombres n, n' et $n-n'$ sont assez grands, le produit des nombres premiers compris entre n' et n est égal à $2^{\lambda(n-n')}$, le nombre λ étant inférieur à 2 et tendant vers une limite lorsque n, n' et $n-n'$ augmentent indéfiniment.

Pour trouver cette limite, traitons λ comme une constante; le produit des nombres premiers compris dans les intervalles dont l'étendue σ est donnée par (13) sera égal à $2^{\sigma\lambda}$; le produit des nombres premiers compris entre n et $2n$ est $2^{\lambda n}$; si donc on néglige les nombres premiers figurant au carré dans C_{2n}^{n}, la double inégalité (2) donne l'égalité approchée

$$2^{\sigma\lambda}.2^{\lambda n} \simeq 2^{2n},$$

c'est-à-dire

$$\sigma\lambda + \lambda n \simeq 2n,$$

ou, en remplaçant σ par sa valeur (13),

$$\lambda \log 2 \simeq 1;$$

d'où l'on conclut

$$2^{\lambda(n-n')} \simeq e^{n-n'}.$$

On retrouve ainsi, par une voie élémentaire, ce résultat fondamental: en première approximation, lorsque n, n' et $n-n'$ sont assez grands, la somme des logarithmes népériens des nombres premiers compris entre n et n' est égale à $n-n'$. On obtiendrait des résultats plus précis en tenant compte des facteurs premiers figurant dans C_{2n}^{n} au carré ou à une puissance supérieure, que nous avons négligés et qui introduiraient, dans la somme des logarithmes des nombres premiers inférieurs à n, des termes de l'ordre de grandeur des puissances fractionnaires de n. Il n'est toutefois pas certain que, lorsqu'on voudrait aller jusqu'au bout de la précision possible, la considération des inégalités (2) conduirait à des calculs plus simples que les méthodes classiques.

PLIS CACHETÉS.

M. L.-M. GRANDERYE demande l'ouverture d'un pli cacheté reçu dans la séance du 17 septembre 1934 et enregistré sous le n° 10912.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient une Note intitulée *Relation entre le numéro atomique et la masse atomique des éléments.*

(Renvoi à la Section de Physique.)

CORRESPONDANCE.

MM. **Jean Aubert, Roger Boutteville, Pierre Sergescu, J. Thibaud** adressent des remercîments pour les distinctions que l'Académie a accordées à leurs travaux.

M. **Paul Guérin** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante dans la Section de Botanique par le décès de M. *H. Lecomte*.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une formule de M. A. R. Crathorne relative aux moments.* Note de M. **V. Romanovsky**, présentée par M. Émile Borel.

La relation récurrente

$$m_{n+1} = m_1 m_n + pq \frac{dm_n}{dp}$$

entre les moments par rapport à l'origine d'une distribution binomiale, déduite par M. A. R. Crathorne [1], d'une formule de M. R. Frisch et d'une relation entre les moments m_n et les semi-invariants λ_n, peut être obtenue par une méthode directe et simple.

En effet, on sait que

$$u^s = (pe^t + q)^s$$

est une génératrice des moments m_n, de sorte que

$$m_n = \left(\frac{d^n u^s}{dt^n}\right)_{t=0}.$$

Donc

$$u^s = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} m_n \qquad (m_0 = 1),$$

d'où, en différentiant les deux côtés par rapport à t,

$$su^{s-1} pe^t = su^{s-1}(u - q) = \sum \frac{t^{n-1}}{(n-1)!} m_n. \tag{1}$$

---

[1] *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1202.

Une différentiation par rapport à p nous donne

$$su^{s-1}(e^t - 1) = \sum \frac{t^n}{n!} \frac{dm_n}{d\rho_n}.$$

Mais

$$e^t - 1 = \frac{1}{\rho} \frac{du}{dt} - 1,$$

donc

(2) $$\frac{1}{\rho} su^{s-1} \frac{du}{dt} - su^{s-1} = \sum \frac{t^n}{n!} \frac{dm_n}{d\rho_n}.$$

Ensuite, de (1), on tire

$$su^{s-1} = \frac{1}{q} su^{s-1} - \frac{1}{q} \sum \frac{t^{n-1}}{(n-1)!} m_n,$$

et l'égalité (2) s'écrit comme il suit

$$\frac{1}{p} \frac{du^s}{dt} - \frac{1}{q} su^s + \frac{1}{q} \sum \frac{t^{n-1}}{(n-1)!} m_n = \sum \frac{t^n}{n!} \frac{dm_n}{dp}$$

ou encore

$$\frac{1}{p} \sum \frac{t^{n-1}}{(n-1)!} m_n - \frac{s}{q} \sum \frac{t^n}{n!} m_n + \frac{1}{q} \sum \frac{t^{n-1}}{(n-1)!} m_n = \sum \frac{t^n}{n!} \frac{dm_n}{dp},$$

d'où

$$\frac{1}{p} m_{n+1} - \frac{s}{q} m_n + \frac{1}{q} m_{n+1} = \frac{dm_n}{dp},$$

ce qui est la formule de M. A. R. Crathorne :

$$m_{n+1} = spm_n + pq \frac{dm_n}{dp}.$$

On peut indiquer une formule plus simple encore

$$m_{n+1} = \mathrm{O}(m_n),$$

en définissant l'opération par les règles suivantes :

$$\mathrm{O}(u + v - w) = \mathrm{O}(u) + \mathrm{O}(v) - \mathrm{O}(w);$$
$$\mathrm{O}(uv) = u\mathrm{O}(v) + v\mathrm{O}(u);$$
$$\mathrm{O}(s^{(n)}) = s^{(n+1)} p \qquad [s^{(n)} = s(s-1)\ldots(s-n+1)];$$
$$\mathrm{O}(p^n) = np^n.$$

On a directement

$$m_1 = sp = s^{(1)} p,$$

et ensuite

$$m_2 = \mathrm{O}(sp) = p\mathrm{O}(s) + s\mathrm{O}(p) = s^{(2)} p^2 + sp;$$
$$m_3 = \mathrm{O}(m_2) = \mathrm{O}(s^{(2)} p^2) + \mathrm{O}(sp) = s^{(3)} p^3 + 2s^{(2)} p^2 + s^{(2)} p^2 + sp = s^{(3)} p^3 + 3s^{(2)} p^2 + sp,$$

et ainsi de suite.

La relation (3) peut être établie, par exemple, à l'aide de la formule d'Arbogast; on a

$$A_{r+1} = \left(a_0 \frac{\partial}{\partial a_1} + a_1 \frac{\partial}{\partial a_2} + \ldots\right) A_r,$$

si l'on pose

$$\left(a_0 + \frac{t}{1} a_1 + \frac{t^2}{1.2} a_2 + \ldots\right)^s = A_0 + \frac{t}{1} A_1 + \frac{t^2}{1.2} A_2 + \ldots.$$

MÉCANIQUE. — *Sur la stabilité des plaques encastrées.* Note de M. **Alexandre Weinstein**, présentée par M. Henri Villat.

La question du flambage d'une plaque carrée encastrée sur les quatre bords conduit au problème suivant :

Problème I. — *Déterminer la plus petite valeur* λ *que prend l'expression*

$$(1) \qquad \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}}\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} (\Delta w)^2\, dx\, dy : \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}}\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} (w_x^2 + w_y^2)\, dx\, dy,$$

pour toutes les fonctions $w(x, y)$ *qui s'annulent ainsi que leurs dérivées normales* dw/dn *sur le contour* C *du carré* $|x| \leqq \pi/2$, $|y| \leqq \pi/2$.

La fonction w pour laquelle le minimum de (1) sera atteint satisfait à l'équation différentielle $\Delta\Delta w + \lambda \Delta w = 0$, avec les conditions aux limites $w = 0$, $dw/dn = 0$ pour $x = \pm \pi/2$, $y = \pm \pi/2$.

M. G. I. Taylor a démontré [1] l'inégalité $\lambda < 5,33$. Il a ensuite conclu par des procédés numériques que la valeur de λ doit être voisine de 5,30. Nous nous proposons de déduire par des raisonnements, basés sur les méthodes générales du calcul des variations, une limite inférieure pour λ. A cet effet nous allons modifier le procédé de M. Taylor. Considérons, au lieu de I, le problème suivant :

Problème II. — *Déterminer la plus petite valeur* μ_n *que prend l'expression*

$$(2) \qquad \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}}\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} (\Delta v)^2\, dx\, dy : \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}}\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} (v_x^2 + v_y^2)\, dx\, dy$$

pour toutes les fonctions v *s'annulant sur le contour* C *et satisfaisant en*

---

(1) *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Mechanik*, **13**, 1933, p. 147.

outre aux n conditions suivantes :

(3) $$G_k = \int_C \frac{dv}{dn} g_k \, ds = 0 \qquad (k = 1, 3, \ldots, 2n+1),$$

les intégrales G_k *étant prises le long du contour* C. *Nous avons désigné par* g_k *la fonction qui est égale à* $\cos kx$ *pour* $|x| \leqq \pi/2$, $y = \pm \pi/2$ *et à* $\cos ky$ *pour* $|y| \leqq \pi/2$, $x = \pm \pi/2$.

Il est évident que μ_n est une fonction non décroissante de n et que μ_n n'est jamais supérieure à λ.

On peut aisément démontrer que la fonction $v(x, y)$ qui donne le minimum de (2) satisfait à l'équation

(4) $$\Delta v + \mu_n v = \sum_{j=1}^{2n+1} A_j(\cosh jy \cos jx + \cosh jx \cos jy) \qquad (j \text{ impair}, \ v = 0 \text{ sur C}).$$

Les constantes A_j (multiplicateurs de Lagrange) sont inconnues *a priori*. La solution de l'équation (4) sera donnée par les formules

(5) $$v = \sum_{j=1}^{2n+1} A_j v_j,$$

(6) $$v_1 = \frac{1}{\mu_n}[\cosh y \cos x + \cosh x \cos y] - \frac{\cosh \frac{\pi}{2}}{\mu_n \cos\left(\frac{\pi}{2}\sqrt{\mu_n - 1}\right)}\left[\cos(\sqrt{\mu_n - 1}\, y) \cos x + \cos(\sqrt{\mu_n - 1}\, x) \cos y\right].$$

(7) $$v_j = \frac{1}{\mu_n}[\cosh jy \cos jx + \cosh jx \cos jy] - \frac{\cosh \frac{j\pi}{2}}{\mu_n \cosh\left(\frac{\pi}{2}\sqrt{j^2 - \mu_n}\right)}\left[\cosh(\sqrt{j^2 - \mu_n}\, y) \cos jx + \cosh(\sqrt{j^2 - \mu_n}\, x) \cos jy\right]$$

$$(j = 3, 5, \ldots, 2n+1).$$

Les constantes A_j, qui ne s'annulent pas simultanément, doivent satisfaire aux n équations linéaires

(8) $$\sum_{j=1}^{2n+1} A_j \int_C \frac{dv_j}{dn} g_k \, ds = 0 \qquad (k = 1, 3, \ldots, 2n+1).$$

Par conséquent, le déterminant du système (8) doit être nul :

(9) $$\left\| \int_C \frac{dv_j}{dn} g_k \, ds \right\| = 0 \qquad (j, k = 1, 3, \ldots, 2n+1).$$

La plus petite racine positive de l'équation transcendante (9) sera la valeur cherchée de μ_n et, par conséquent, une limite inférieure de λ. En posant $n = 1$, on obtient $\mu_1 > 5,1$. Je me propose de revenir ultérieurement sur les démonstrations ainsi que sur le calcul de μ_2, μ_3, ...

HYDRAULIQUE. — *Sur une équation aux dérivées partielles de la théorie des intumescences.* Note de M. **Pierre Massé**, présentée par M. Henri Villat.

Les équations aux dérivées partielles du régime graduellement varié dans un canal de pente constante et de très grande largeur peuvent, lorsqu'on se borne à étudier les faibles écarts de débit et de profondeur, q et h, autour d'un régime uniforme donné, se ramener à un système linéaire du premier ordre, puis à une équation linéaire du second ordre à coefficients constants, qui s'écrit :

$$(gH - \alpha U^2)\frac{\partial^2 q}{\partial s^2} - (\alpha + \beta)U\frac{\partial^2 q}{\partial s\,\partial t} - \beta\frac{\partial^2 q}{\partial t^2} - \frac{2gI}{U}\frac{\partial q}{\partial t} - 3gI\frac{\partial q}{\partial s} = 0,$$

ou, par un choix approprié des unités de temps et d'espace :

$$\frac{\partial^2 q}{\partial s^2} - 2a(1+\varepsilon)\frac{\partial^2 q}{\partial s\,\partial t} - \frac{\partial^2 q}{\partial t^2} - 2\frac{\partial q}{\partial t} - 3a\frac{\partial q}{\partial s} = 0,$$

α, β et ε étant des coefficients numériques, les premiers voisins de 1 et le dernier très petit.

Cette équation, dont les caractéristiques correspondent à des propagations vers l'aval et vers l'amont, de célérités respectives V et V', a évidemment des solutions élémentaires de la forme $e^{i\omega t - i\lambda s}$, λ étant une fonction de ω définie par une relation du second degré.

On peut, à partir de ces éléments, construire la solution générale du problème *mixte* (étudié parallèlement par M. Deymié, selon la méthode de Riemann-Hadamard), dans lequel on se donne l'intumescence produite en tête d'un bief indéfini ($s = 0$) supposé en régime uniforme à l'origine des temps ($t = 0$). Soit, en effet, l'intégrale

$$q = \mathrm{R}e\left\{\int \mathrm{F}(\omega)\, e^{i\omega t - i\lambda s}\, d\omega\right\},$$

où F est une fonction rationnelle, ayant ses pôles sur l'axe réel, de telle sorte que l'intumescence de débit en tête du bief est représentée par une suite finie de Fourier. L'intégrale est prise dans le plan complexe de $-\infty$

à $+\infty$ sur l'axe réel, en passant toutefois au-dessous des pôles de F. Enfin, la fonction λ est rendue uniforme par une coupure convenable.

On démontre que la fonction $S = i\omega t - i\lambda s = X + iY$ a deux cols sur l'axe imaginaire, et que l'équation $Y = 0$ définit une ellipse qui passe par les cols, et est une ligne de plus grande pente de la surface de cote X. Si l'on emploie un chemin d'intégration approprié, comprenant en particulier cette ellipse, et si l'on observe qu'à cause de l'exponentielle ce sont les points hauts du parcours qui apportent la contribution la plus importante à l'intégrale, on obtient aisément les propriétés principales de la propagation vers l'aval :

1° L'intégrale q a un sens. Elle est nulle pour $t < s/V$ et différente de o pour $t > s/V$, les valeurs de q au front d'onde s'amortissant suivant une loi exponentielle.

2° Si la propagation d'une intumescence est suivie par un observateur se déplaçant à une vitesse $k \neq 3/2\,a$, la valeur asymptotique de q pour s très grand est de l'ordre de $e^{-\mu s} s^{-1/2}$; si $k = 3/2\,a$, la valeur asymptotique de q est de l'ordre de $s^{-1/2}$. Enfin, le résidu d'intumescence dans une section est, pour t très grand, de l'ordre de $e^{-\nu t} t^{-3/2}$.

On voit ainsi comment le phénomène, débutant par une *onde* de célérité V, se transforme peu à peu, sous l'effet des frottements, en une *crue* de vitesse asymptotique $3/2\,a$.

3° La surélévation h est fournie par une intégrale analogue à q, la fonction à intégrer étant simplement multipliée par λ/ω. La propagation des hauteurs suit ainsi des lois analogues à celles de la propagation des débits, le rapport q/h étant égal à V au front d'onde et tendant vers $3/2\,a$ dans le corps de l'intumescence.

Les mêmes méthodes s'appliquent à l'étude d'une intumescence illimitée, par exemple au régime transitoire raccordant deux régimes uniformes voisins. Elles fournissent les lois de propagation vers l'amont, qui sont caractérisées par un amortissement exponentiel sans aucune exception. Enfin, elles permettent dans tous les cas de pousser le calcul jusqu'aux applications numériques, des développements asymptotiques pour les grandes valeurs des variables pouvant par ailleurs être obtenus en adaptant au problème actuel des procédés généraux déjà connus [1].

---

[1] L. BRILLOUIN, *Annales de l'École Normale supérieure*, 33, 1916, p. 17; O. PERRON, *Sitzungsberichte der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften*, Munich, 1917, p. 201.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur l'équation d'onde dans un mouvement relatif*. Note [1] de M. **Gérard Petiau**, présentée par M. Louis de Broglie.

La fonction ψ attachée au mouvement d'une particule de masse m, dans un champ de potentiel $V(x, y, z, t)$, satisfait à l'équation de propagation

$$(1) \qquad \Delta\psi - \frac{8\pi^2 m}{h^2} V\psi = \frac{4\pi i m}{h} \frac{\partial\psi}{\partial t}.$$

Cette équation non relativiste résulte de l'application à la fonction ψ de l'opérateur hamiltonien déduit de la fonction

$$(2) \qquad H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V = E,$$

au moyen de la correspondance

$$(3) \qquad p_x \sim P_x = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}, \qquad E \sim \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}.$$

On peut chercher comment va se transformer l'équation (1) lorsque les coordonnées du point mobile ne sont plus rapportées à un système d'axes absolus, mais à des axes eux-mêmes animés d'un mouvement quelconque.

X, Y, Z étant les coordonnées absolues d'un point M de coordonnées relatives x, y, z le passage de l'un des systèmes à l'autre s'effectue au moyen de formules de la forme

$$(4) \qquad \begin{cases} x = x_0 + \alpha_1 X + \alpha_2 Y + \alpha_3 Z, \\ y = y_0 + \beta_1 X + \beta_2 Y + \beta_3 Z, \\ z = z_0 + \gamma_1 X + \gamma_2 Y + \gamma_3 Z. \end{cases}$$

Les α, β, γ étant des fonctions de t, telles que l'on ait les relations

$$\underset{\alpha}{S}\, \alpha_i^2 = 1, \qquad \underset{\alpha}{S}\, \alpha_1\alpha_2 = 0, \qquad \underset{\alpha}{S}\, \alpha_2\alpha_3 = 0, \qquad \underset{\alpha}{S}\, \alpha_3\alpha_1 = 0.$$

L'équation d'onde dans le système mobile peut s'obtenir, soit en formant la fonction d'Hamilton relative au système mobile et en la transformant au moyen de la correspondance (3), soit par changement de variables dans l'équation (1).

---

[1] Séance du 26 décembre 1934.

Exprimant que la fonction $\psi(X, Y, Z, t)$ est identique à la fonction $\Phi(x, y, z, t)$, X, Y, Z étant exprimés par les formules (4), on voit facilement que $\Delta\psi = \Delta\Phi$ et que $\partial\psi/\partial t$ se transforme en

$$\mathop{S}_{x} \frac{\partial \Phi}{\partial x}(x'_0 + qz - ry) + \frac{\partial \Phi}{\partial t},$$

x'_0, y'_0, z'_0 étant les composantes de la vitesse de l'origine rapportée au système mobile, p, q, r les composantes de la rotation instantanée dans ce système.

L'équation (1) prend alors la forme

$$\Delta\Phi - \frac{8\pi^2 m}{h^2} V\Phi = \frac{4\pi i m}{h} \mathop{S}_{x} \frac{\partial \Phi}{\partial x}(x'_0 + qz - ry) + \frac{4\pi i m}{h} \frac{\partial \Phi}{\partial t}, \tag{5}$$

nous allons essayer d'interpréter cette équation.

1. *Mouvement de translation.* — L'équation (5) prend alors la forme

$$\Delta\Phi - \frac{8\pi^2 m}{h^2} V\Phi = \frac{4\pi i m}{h} \mathop{S}_{x} x'_0 \frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{4\pi i m}{h} \frac{\partial \Phi}{\partial t}. \tag{6}$$

On peut essayer de rattacher directement le terme supplémentaire au mouvement relatif. Pour cela, considérons la fonction hamiltonienne rapportée au système d'axes relatifs

$$H = \frac{1}{2m} \mathop{S}_{x} p_x^2 + V(x, y, z, t) = E \tag{7}$$

et transformons-la en un opérateur par la correspondance

$$p_x \sim P_x = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} + m x'_0, \qquad E \sim \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}. \tag{8}$$

Par application à la fonction Φ l'on obtient alors

$$\Delta\Phi - \frac{4\pi i m}{h} \mathop{S}_{x} x'_0 \frac{\partial \Phi}{\partial x} - \mathop{S} \frac{8\pi^2 m^2}{2h^2} x'^2_0 \Phi - \frac{8\pi^2 m}{h^2} V\Phi = \frac{4\pi i m}{h} \frac{\partial \Phi}{\partial t}. \tag{9}$$

En comparant cette équation avec l'équation (6), on voit qu'elle lui est équivalente en substituant au potentiel V le potentiel V′ tel que

$$V' = V - \frac{m}{2}(x'^2_0 + y'^2_0 + z'^2_0);$$

d'où la règle :

L'équation d'onde dans le système relatif s'obtient par application à la

fonction Φ de l'opérateur déduit de (7) par la correspondance (8) et en substituant au potentiel V(x, y, z, t) le potentiel V'.

Cas général. — L'équation d'onde dans le système relatif est alors

$$\Delta\Phi - \frac{8\pi^2 m}{h^2} V\Phi = \frac{4\pi i m}{h} \underset{x}{S} (x'_0 + qz - ry) \frac{\partial\Phi}{\partial x} + \frac{4\pi i m}{h} \frac{\partial\Phi}{\partial t}. \tag{10}$$

A partir de la fonction hamiltonienne (7), par la correspondance

$$p_{x_i} \sim P_{x_i} = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_i} + m(x'_0 + qz - ry); \qquad E \sim \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}, \tag{11}$$

on peut alors former l'équation d'onde

$$\Delta\Phi - \frac{2\pi i m}{h} \underset{x}{S} \frac{\partial A_x}{\partial x} \Phi - \frac{4\pi i m}{h} A_x \frac{\partial\Phi}{\partial x} - \frac{8\pi^2 m^2}{3h^2} A_x^2 - \frac{8\pi^2 m}{h^2} V\Phi = \frac{4\pi i m}{h} \frac{\partial\Phi}{\partial t};$$

qui est identique à l'équation (10) si l'on remplace le potentiel V par le potentiel

$$V' = V - \frac{m}{2}(A_x^2 + A_y^2 + A_z^2), \qquad \text{car} \quad \underset{x}{S} \frac{\partial A_x}{\partial x} = 0;$$

d'où :

L'équation d'onde du mouvement dans le système relatif s'obtient par application à la fonction Φ de l'opérateur obtenu à partir de (7) par la correspondance (11) et en retranchant du potentiel la force vive d'entraînement.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'étude du cas de résonance dans les problèmes de la mécanique non linéaire.* Note [1] de MM. **Nicolas Kryloff** et **Nicolas Bogoliuboff**, présentée par M. Hadamard.

Nous avons énoncé [2] quelques-uns de nos résultats relatifs aux solutions quasi périodiques de l'équation différentielle non linéaire

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \omega^2 x = \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n f_n\left(t, x, \frac{dx}{dt}\right) \tag{1}$$

[où $f_n(t, x, dx/dt)$ sont des polynomes entiers en $\sin t$, $\cos t$, x, dx/dt] pour les valeurs suffisamment petites du paramètre ε dans le cas de *non-résonance*,

(1) Séance du 10 décembre 1934.

(2) *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 1592.

c'est-à-dire quand ω ne se trouve pas au voisinage de nombres r/s, où r et s sont des entiers tels que

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} f_1(\theta, a\sin\varphi, a\omega\cos\varphi)\, e^{\pm j\varphi} e^{-j(r\theta+s\varphi)}\, d\varphi\, d\theta \not\equiv 0.$$

Dans la Note présente nous considérons le cas contraire (celui de *résonance*), celui où ω se trouve au voisinage de l'ordre de ε avec un de ses nombres rationnels susdits, c'est-à-dire quand $\omega = r/s + \varepsilon\sigma$. En ce cas-là nous présentons la première approximation pour la solution de l'équation (1) par exemple sous la forme suivante : $x = a\sin(r/st + \varphi)$, où a, φ vérifient les équations, dites de la première approximation, que voici :

$$(2) \qquad \frac{da}{dt} = \varepsilon F(a, \varphi); \qquad \frac{d\varphi}{dt} = \varepsilon \Phi(a, \varphi)$$

et où l'on a

$$F(a, \varphi) = \frac{s}{2\pi r}\int_0^{2\pi} f\left(st - s\frac{\varphi}{r}, a\sin rt, a\frac{r}{s}\cos rt\right)\cos rt\, dt,$$

$$\Phi(a, \varphi) = \sigma - \frac{s}{2\pi r}\int_0^{2\pi} f\left(st - s\frac{\varphi}{r}, a\sin rt, a\frac{r}{s}\cos rt\right)\sin rt\, dt.$$

En étudiant de près la correspondance entre les propriétés des solutions exactes de l'équation (1) et celles de leurs premières approximations nous sommes arrivés aux résultats suivants :

1° *Si les équations de la première approximation admettent le point d'équilibre (solution constante)*

$$F(a_0, \varphi_0) = \Phi(a_0, \varphi_0) = 0$$

vérifiant les conditions de stabilité, à savoir $R(\lambda_k) < 0$ $(k = 1, 2)$ *(où* λ_1, λ_2 *sont les racines de l'équation caractéristique correspondant à ce point d'équilibre), alors l'équation* (1) *admet la solution périodique stable (positivement) avec la période* $T = 2\pi s$ *pourvu que* ε *soit suffisamment petit.*

2° *Si les équations de la première approximation possèdent la solution périodique (avec une certaine fréquence* $\varepsilon\Omega$*) vérifiant la condition de stabilité* $\lambda < 0$ *(*λ *étant l'exposant caractéristique correspondant à cette solution), alors l'équation* (1), *pour les valeurs suffisamment petites de* ε, *admet une famille stable (positivement) de solutions quasi périodiques avec deux fréquences fondamentales.*

Dans le cas où la phase φ tourne, c'est-à-dire quand

$$\varphi\left(t + \frac{2\pi}{\varepsilon\Omega}\right) - \varphi(t) = 2\pi,$$

ces deux fréquences seront 1 et ν; quand la phase φ oscille,

$$\varphi\left(t+\frac{2\pi}{\varepsilon\Omega}\right)-\varphi(t)=0,$$

ces fréquences seront $1/s$ et ν.

La différence $\nu - r/s - \varepsilon\Omega$ est de l'ordre de petitesse de ε^2 et ν est une fonction continue des paramètres.

En examinant de près la structure mathématique de la famille considérée de solutions quasi périodiques, nous avons établi, entre autres, qu'elle est en général non analytique, tout comme dans le cas de la non-résonance et que les développements formels jouissant de certaines propriétés de l'asymptotisme peuvent être formés.

Pour conclure, remarquons que *l'ordre de petitesse de la différence*

$$x - a^{\star}\sin\left(\frac{r}{s}t+\varphi^{\star}\right)$$

est celle de ε *sur tout axe réel.* Ici x est une solution stationnaire (périodique ou quasi périodique) de l'équation (1); $a^{\star}$, $\varphi^{\star}$ sont ou la solution constante (cas 1°), ou se déduisent des solutions périodiques des équations de première approximation en remplaçant, dans ces solutions, leur fréquence $\varepsilon\Omega$ par la fréquence $\nu - r/s$ (cas 2°).

Bien des résultats, ci-dessus mentionnés, peuvent être étendus à d'autres classes d'équations différentielles non linéaires plus générales que celle qui a été considérée dans cette Note.

ÉLECTRICITÉ. — *Emploi d'un accumulateur-tampon pour stabiliser l'alimentation d'un filament incandescent.* Note de M. **Léon Capdecomme**, présentée par M. A. Cotton.

Le problème consistant à stabiliser la température d'un filament incandescent se pose aussi bien en photométrie, lorsqu'on veut réaliser une émission lumineuse constante, que dans la technique d'amplification des courants électriques lorsqu'il faut obtenir une émission thermoionique invariable. Nous avons eu à fixer l'émission lumineuse d'une lampe à ruban de tungstène 6 volts/15 amp. à 10^{-3} près et l'émission thermoionique d'un filament

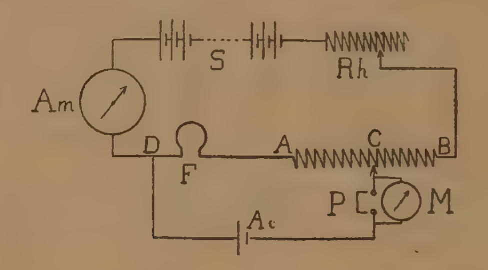
de lampe triode à 2.10^{-3} près pendant des intervalles d'une demi-heure. Cela exige que, pendant le même temps, les variations relatives de l'intensité d'alimentation soient d'un ordre bien inférieur.

Bien que les sources de courant utilisées fussent des accumulateurs de capacité notable par rapport au débit demandé, nous avons encore dû nous opposer : 1° à la chute lente et continue de f. e. m. pendant la décharge; 2° aux petites fluctuations brusques et désordonnées du débit.

Une régulation à main par rhéostats parallèles aurait pu seulement compenser les variations dues à la première cause. Un dispositif automatique de résistances de fer dans hydrogène, qui semblait pouvoir s'adapter à nos intensités importantes et à nos faibles tensions, s'est montré insuffisant à l'expérience, surtout par sa trop grande inertie.

Nous avons adopté finalement un dispositif *d'accumulateur-tampon* qui, à notre connaissance, n'a pas été encore utilisé pour ce genre de stabilisation.

Principe. — S est la batterie d'alimentation, Rh le rhéostat de réglage



et Am un ampèremètre, F le filament à stabiliser, AB un potentiomètre placé tout entier dans le circuit principal.

Un accumulateur Ac est placé en tampon entre l'extrémité D du filament et le curseur C du potentiomètre qui permet d'annuler le débit de Ac pour le régime choisi. On vérifie l'équilibre par la stabilité de l'aiguille d'un microvoltmètre M reliant les bornes du pont P, lorsqu'on ferme ce pont.

Ce même microvoltmètre, normalement en court-circuit, pourra servir à contrôler les variations du régime.

Dans ces conditions, *si l'intensité fournie par* S *augmente, la différence de potentiel entre* D *et* C *tend à augmenter aussi et la plus grande partie de cet accroissement d'intensité passera par* Ac *bien moins résistant que* DFC; *le phénomène inverse se produira si l'intensité tend à diminuer et* Ac *fournira un courant compensateur.*

Calcul du facteur de régulation. — Soient r la résistance de la dérivation

CAcD et e la f. e. m. de Ac; nous avons vérifié que pour de petits débits cette f. e. m. est stable à plus de 10^{-5} par heure. Soient R la résistance de DFC, ρ celle de l'autre portion CBSD du circuit; E la f. e. m. de la source S.

Les lois élémentaires des courants dérivés montrent que les variations relatives de l'intensité dans le filament, si les résistances ne varient pas, sont égales au quotient des variations relatives de f. e. m. de la source par $[1 + R/r . 1/(1 + R/\rho)]$ que nous appellerons *facteur de régulation.*

Ce facteur grandit en même temps que R/r. *Il sera d'autant meilleur que les intensités à régulariser seront plus petites*, R étant plus grand pour le même accumulateur-tampon. *On devra, par ailleurs, réduire au minimum les résistances de contact et choisir un accumulateur-tampon de très faible résistance intérieure, donc au plomb plutôt qu'un accumulateur alcalin, et bien chargé.*

Il faut aussi éviter que $(1 + R/\rho)$ soit grand et, sans chercher à trop augmenter ρ par un accroissement onéreux de tension de la source, *on donnera à* R *et* ρ *des valeurs de même ordre.*

Résultats. — *a.* Nous pouvons prévoir, pour la lampe 6 volts/15 amp. alimentée par une batterie de 12 volts et régularisée par une batterie de 6 volts et de résistance intérieurs $0^{\omega},01$, un facteur de régulation de l'ordre de 20.

b. Pour le filament de lampe triode alimenté sous 0,6 volts/0,9 amp. par une batterie de 4 volts et régularisé par un accumulateur de 2 volts et de résistance $0^{\omega},005$, le facteur serait environ 200.

L'expérience montre qu'on peut beaucoup se rapprocher de ces valeurs en réduisant au minimum les résistances de contact (soudures, contacts à mercure).

Conclusion. — D'une efficacité au moins aussi grande que celle des autres dispositifs automatiques, avec, de plus, l'avantage d'une inertie pratiquement nulle et d'une grande facilité de montage, il semble que ce procédé de régulation puisse offrir un gros intérêt pour les intensités importantes et les tensions faibles.

Il est d'ailleurs économique, car il permet l'emploi de batteries usagées et fluctuantes et évite de rechercher la stabilité dans un accroissement onéreux des capacités.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Ultramicromètre à lampe stabilisée.* Note de M. **Néda Marinesco**, présentée par M. Jean Perrin.

Les procédés modernes de mesure en haute fréquence permettant d'atteindre des précisions très grandes grâce à l'emploi des étalons mécaniques de fréquence tels que le piézo-quartz. En laissant de côté la méthode de résonance rapide mais peu précise, et le procédé dit d'opposition (précis mais pas souple) je me propose de montrer l'avantage qu'on peut tirer, moyennant les progrès techniques récents, de la méthode des battements, et indiquer le principe d'un micromètre stabilisé de grande sensibilité.

Whiddington avait imaginé depuis 1920 le dispositif qui consistait à induire dans un circuit commun les oscillations des deux hétérodynes accordées tout près de l'unisson; la note de battement donnée par un téléphone disparaissait au moment de l'accord exact. Mais les hétérodynes simples ne gardent jamais une fréquence rigoureusement constante, inconvénient qui diminue beaucoup l'intérêt de la méthode. On a en effet pour le courant i de haute fréquence

$$(1)\qquad L\frac{d^2i}{dt^2}+\left(R+\frac{L+KM}{C\rho}\right)\frac{di}{dt}+\frac{i}{C}\left(\frac{\rho+R}{\rho}\right)=0,$$

L étant la self-induction, R la résistance, C la capacité, ρ la résistance interne, $K=-(\partial V/\partial u)_{i_0}$ le facteur d'amplification et $M=\sqrt{LL'}$ le couplage grille-plaque. De (1) on déduit simultanément à l'accrochage :

$$(2)\qquad R+\frac{L+KM}{C\rho}=0,$$

$$(3)\qquad L\frac{d^2i}{dt^2}+\frac{i}{C}\left(\frac{\rho+R}{\rho}\right)=0,$$

$$(4)\qquad i=I_0\sin\omega t.$$

En portant les valeurs de i de (4) en (3) on trouve immédiatement la période du phénomène, T,

$$(5)\qquad T=2\pi\sqrt{LC}\sqrt{\frac{\rho}{\rho+R}},$$

bien différente de celle donnée par la relation classique

$$(6)\qquad T_0=2\pi\sqrt{LC},$$

qui suppose le circuit sans lampe et dépourvu de résistance. Par ailleurs l'effet de coque des courants de haute fréquence donne

$$(7) \qquad R = R_0 \frac{\pi d}{2}\sqrt{\frac{c\sigma\mu}{\lambda}} \qquad \text{(Lord Kelvin).}$$

De sorte que T, au lieu d'être fonction uniquement de L et C, l'est encore de deux variables indépendantes ρ et R. En effet ρ dépend de la puissance dissipée dans le filament, laquelle n'est jamais rigoureusement constante; à son tour R varie systématiquement comme la racine carrée de la fréquence. Pour cette raison, il n'est pas possible de faire des mesures très exactes, car il faut admettre que (5) se réduit à (6), ce qui est loin d'être même grossièrement approché [1].

J'ai perfectionné la méthode de battements en stabilisant les fréquences de manière à rendre applicable la relation (6). Les deux oscillateurs A et B sont stabilisés de la manière suivante : A à fréquence fixe, piloté par quartz taillé optiquement; B à fréquence variable, par dispositif Meissner-Fromy. On peut également stabiliser ce dernier par tout autre montage permettant d'éliminer la composante du courant continu traversant la self L. A et B induisent dans un circuit apériodique deux tensions variables :

$$a_1 = A_1 \sin 2\pi f_1 t \qquad \text{et} \qquad a_2 = A_2 \sin 2\pi f_2 t,$$

dont les battements de fréquence $n = f_2 - f_1$ détectés et amplifiés en basse fréquence actionnent un téléphone. On s'arrange de telle façon que la variation de longueur à mesurer fasse varier l'épaisseur e d'un condensateur plan tel que

$$(8) \qquad C_X = \frac{S}{4\pi e},$$

mis en parallèle sur le condensateur C de l'oscillateur B. On cherche la fonction $e = \varphi(f_1, f_2, S, n)$, où e est connu à $1/100000^e$ près. Pour des raisons de commodité on dispose l'accord en B de manière à avoir

$$n_1 = f_2 - f_1 = 0.$$

Ensuite, en ajoutant (ou en retranchant) à e la longueur $\Delta l = \delta e$, la note de battement passe de o à n_2. Soient T_0 la période du circuit $L_B C_B$ avec C_X

---

(1) J'ai monté un oscillateur à lampe permettant la mise en évidence de la variation de T avec ρ et avec R; et il est possible de faire varier T dans le rapport de 1 à 10 sans toucher à L, ni à C, simplement par des changements de R et ρ.

hors-circuit, T_2 la période fixe de $L_A C_A$. On obtient la relation

$$\delta e = S\pi L_B \left[\frac{1}{T_2^2 - T_0^2} - \frac{1}{\frac{1}{(f_2 - n_2)^2} - T_0^2} \right]. \tag{9}$$

δe, S et L_B étant comptés en centimètres et T_0, T_2, f_2 et n_2 en cycles/secondes. Dans le dispositif que j'ai réalisé, le condensateur C_x, à anneau de garde, a son armature mobile S constituée par le plateau d'une balance de précision au $0^g,0001$. L'autre extrémité du fléau est connectée au système linéaire dont il s'agit de mesurer Δl.

Il est possible ainsi de mesurer des variations de longueur de l'ordre du millimicron (10^{-7} cm) en choisissant la self L_B et les longueurs d'onde suffisamment petites, une grande surface pour S, et de réaliser une température constante au $1/50^e$ autour de l'appareil. Toutefois, sans thermostat, j'ai pu mettre en évidence d'une manière simple et rapide (quelques secondes) la vitesse de croissance des plantes (de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} cm/sec), ainsi que des variations de température de l'ordre du $1/10000^o$ C. en mesurant la dilatation d'un fil métallique fin.

J'ajoute qu'il est possible, moyennant quelques légères modifications, de transformer l'ultramicromètre précédent en dispositif d'alerte automatique pour le gaz grisou.

MAGNÉTISME. — *Susceptibilité magnétique des liquides organiques : applications à la loi d'additivité.* Note [1] de MM. **Constantin Salceanu** et **Dumitru Gheorghiu**, présentée par M. A. Cotton.

La susceptibilité magnétique des liquides et de leurs mélanges a été étudiée par différents auteurs, les résultats obtenus n'étant pas toujours concordants.

Trew et Spencer [2], en employant la méthode de la pesée des gouttes dans un champ magnétique non homogène, trouvent de grandes différences entre les valeurs calculées et observées, pour les systèmes binaires des liquides diamagnétiques. Ranganadham [3], utilisant la méthode de l'ascension dans dans les tubes capillaires, reprend les expériences de Trew et Spencer et

---

(1) Séance du 10 décembre 1934.

(2) *Proc. Roy. Soc.*, **131**, 1931, p. 209.

(3) *Indian Journ. of Phys.*, **6**, 1931, p. 421.

trouve qu'elles sont erronées. Van Aubel, Hans Buchner, Farquharson, Ramashandra Rao et Sivaramakrishnan ont repris le problème des dérogations de la susceptibilité magnétique à la loi linéaire. D'après les mesures de Ranganadham et Hans Buchner, il existerait des exceptions à cette loi pour les mélanges d'acétone-chloroforme, tandis que Ramashandra Rao et Sivaramakrishnan n'en trouvent aucune.

Nous avons appliqué la nouvelle méthode de Sibaiya et Venkataramiah (¹) avec laquelle les auteurs affirment avoir résolu cette question, par la preuve de l'existence d'une telle exception pour les mélanges binaires des corps organiques.

Le flotteur est la principale partie de l'appareillage; nous l'avons construit de deux pièces de tiges de verre, de section triangulaire, collées par l'arête. Il a 12^{mm} de longueur. La section horizontale a la forme d'une lemniscate. Sur l'axe vertical du flotteur, au centre, on a soudé une tige de verre, 2^{mm} de section et 22^{mm} de longueur, liée au fil de suspension. La position du flotteur pour laquelle la sensibilité est maximum est celle où la diagonale des parties pleines fait 45° avec les lignes de forces du champ.

Quelques remarques personnelles méritent de l'attention pour un bon fonctionnement du dispositif. Ainsi le flotteur ne doit pas avoir un volume trop grand, car ainsi il peut amener une modification de la constante de torsion du fil, alors qu'il est mis dans des liquides dont la densité peut varier de 0,7 à 1,6. Deuxièmement, quoique l'appareil soit pourvu d'une pièce métallique permettant de ramener le spot, par la rotation de la baguette qui porte le fil et le flotteur, toujours à une position fixe, nous conseillons de ne pas toucher cette pièce, même si le zéro est un peu déplacé à partir de la position initiale. Les petites déviations systématiques du point zéro avec la densité du liquide n'empêchent pas un bon étalonnage de l'appareil. En effet, 4 liquides de différentes densités ont donné des déviations parfaitement proportionnelles à leurs susceptibilités en volume (acétone, benzène, eau et tétrachlorure de carbone). Leurs susceptibilités spécifiques pour la température ambiante sont de la sorte bien établies : acétone ($-0,597 \times 10^{-6}$), benzène ($-0,704 \times 10^{-6}$), tétrachlorure de carbone ($-0,431 \times 10^{-6}$) et eau ($-0,72 \times 10^{-6}$).

Dans la présente étude nous ne donnons que les premières mesures effectuées sur quelques mélanges de nitrobenzène-acétone et α-méthylnaphtalène-acétone, conformément à la loi d'additivité de Pascal. Nous avons

(¹) *Indian Journ. of Phys.*, 7, 1932, p. 393-404.

choisi ces substances parce que Ranganadham affirme que les liquides polaires sont la cause de l'exception à la loi linéaire, exception qui tiendrait aux forces attractives ou répulsives qui s'exercent entre leurs molécules.

Conc. °/₀ acétone.	Valeurs trouvées.	Valeurs corrigées de courbes.	Valeurs calculées.	1 diff.	2 diff.
Mélange d'acétone et de nitrobenzène.					
100	0,597	0,597	–	–	–
85	0,568	0,571	0,5735	—0,0045	—0,0025
60	0,541	0,545	0,541	0	+0,004
40	0,522	0,519	0,519	+0,003	0
25	0,506	0,504	0,505	+0,001	—0,001
15	0,499	0,495	0,496	+0,003	—0,001
Mélange d'acétone et de α-méthylnaphtalène.					
100	0,597	0,597	–	–	–
90	0,627	0,616	0,613	+0,014 (?)	+0,003
80	0,631	0,630	0,627	+0,004	+0,003
70	0,647	0,645	0,641	+0,006	+0,004
60	0,656	0,654	0,655	+0,001	—0,001
50	0,670	0,669	0,667	+0,003	+0,002
20	0,704	0,702	0,703	+0,001	—0,001

Comme la méthode utilisée par nous est sensible à 1 pour 100, ces deux tableaux montrent que les mélanges acétone-nitrobenzène et acétone-α méthylnaphtalène ne donnent pas des différences qui dépassent les erreurs expérimentales possibles. La dernière concentration de 20 pour 100 a été étudiée seulement à titre d'essai, car elle donne une solution trouble, la limite de solubilité dans l'acétone de l'α-méthylnaphtalène étant atteinte.

Une déviation de 3 pour 100 a été obtenue par Sibaiya et Venkataramiah, pour des solutions d'acétone-chloroforme, déviation qui est en bon accord avec les observations de Ranganadham, Hans Buchner et Farquharson. Elle paraît être la plus grande exception à la loi linéaire obtenue jusqu'ici dans le cas des mélanges binaires des corps organiques.

Le fait qu'on ne remarque pas d'exceptions à la loi linéaire des mélanges binaires, dans les cas étudiés par nous, dans lesquels tant l'acétone ($\mu = 2,8 \times 10^{-18}$) que le nitrobenzène ($\mu = 3,9 \times 10^{-18}$) et très probablement l'α-méthylnaphtalène, ont des moments dipoliques appréciables, paraît affaiblir l'affirmation de Ranganadham (*loc. cit.*, p. 430) d'après laquelle les infractions à la loi des mélanges doivent être dues aux déformations

moléculaires provoquées par l'influence mutuelle entre les molécules électriques polaires, qui facilitent la formation des composés intermoléculaires.

Par conséquent, la déviation de 3 pour 100 remarquée sur les mélanges acétone-chloroforme par les auteurs du mémoire dont nous nous sommes servis, doit être expliquée autrement.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence des électrolytes sur la formation et la stabilité des colloïdes métalliques obtenus par les ultrasons.* Note de M. **Mario Reggiani**, présentée par M. Jean Perrin.

J'ai utilisé un piézo-quartz circulaire de 3^{mm} d'épaisseur suivant l'axe électrique, vibrant sur la fondamentale de cet axe, soit $9,7.10^{-5}$ cycles-seconde. L'excitation était faite en entretenu d'amplitude constante, la puissance utile appliquée sur le cristal étant de 500 watts. Pour freiner les oscillations mécaniques et empêcher le quartz d'éclater, on fait fonctionner celui-ci dans un bain d'huile. Comme matériel j'ai utilisé le mercure métallique pur qu'on pulvérisait par les ultrasons dans l'eau ou dans des solutions aqueuses. Le vase à fond mince et plat, contenant le mercure surmonté de la solution, était placé à quelques millimètres du quartz de sorte que le plan de l'onde d'ultrasons était parallèle à la surface de séparation mercure-solution. Dans ces conditions N. Marinesco a montré [1] que, pour un milieu dispersant défini, le diamètre des particules colloïdales dépend de l'amplitude

$$a_x = a_0 e^{-\frac{8\pi^2\eta}{3\rho V\lambda}x} \tag{1}$$

de l'onde

$$y = a_0 e^{-\frac{8\pi^2\eta}{8\rho V\lambda}x} \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right) \tag{2}$$

dans le point x correspondant à la limite de séparation a_x est bien défini car la viscosité η, la densité ρ, la vitesse V, la longueur d'onde λ sont préalablement connues. De même a_0 peut être déterminé soit au microscope [1] soit en utilisant la relation

$$a_0 = K\nu + \left(\frac{1}{C}\frac{\partial C}{\partial f}\right)\frac{C\nu^2}{2}, \tag{3}$$

---

(1) *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 346.

K étant la constante de Curie, v le potentiel en u.e.s C.G.S., f la force fictive qui déforme le cristal, C la capacité du condensateur ayant comme diélectrique le quartz. On montre que le deuxième terme du second membre de (3) est négligeable devant le produit Kv. Il résulte que si la tension v est fixée d'avance, a_0 par suite a_x sont des constantes. De la sorte pour une alimentation en tension de haute fréquence constante, on obtient des émulsions à particules sphériques, homogènes, de diamètre de l'ordre du micron.

Cependant, en conservant constants tous les paramètres physiques des relations précédentes, j'ai trouvé que la vitesse de formation, la stabilité et le diamètre des particules obtenues varient considérablement par simple et légère *modification chimique de la phase dispersante*. Ainsi, dans une solution aqueuse d'acides chlorhydrique, acétique, tartrique (N/100 à N/10) la pulvérisation colloïdale se fait péniblement, les particules étant grossières et peu homogènes par rapport à celles obtenues dans l'eau pure. Il en est de même dans une solution de potasse ou de soude (N/100 à N/10) ainsi que dans les solutions de sels neutres tels que NaCl à 1 pour 100. Par contre si l'on ajoute dans l'eau, en même temps que l'acide, la base ou le sel, quelques traces (même moins que 0,1 pour 100) d'un colloïde hydrophile (gélatine, ovalbumine), la pulvérisation se fait tout aussi bien que dans l'eau pure, voire même mieux. Nous retrouvons encore cette remarquable propriété protectrice des albuminoïdes vis-à-vis des suspensions métalliques.

Ainsi la préparation du mercure colloïdal par pulvérisation à l'aide des ultrasons est très sensible aux traces d'acides, de bases et de sels neutres. Ce fait constitue une exception au point de vue de l'action des ions H et OH sur les suspensions, car soit en présence exclusive d'ions H, soit en présence d'ions OH, les particules devraient être plus stables par suite d'une charge superficielle d'un même signe. Toutefois cette exception est plutôt apparente que réelle étant donné les conditions particulières de la formation du colloïde. En effet les gouttelettes de mercure pulvérisé se trouvent à l'état liquide et leur forme sphérique est due au jeu des forces superficielles à la limite de passage mercure-solution aqueuse. Or les acides, les bases et les sels neutres diminuent la tension superficielle de l'eau (loi de Gibbs) mais laissent intacte celle du mercure (400 dynes/cm); si deux gouttelettes viennent en contact elles fusionnent plus facilement qu'en présence d'eau pure. Il se trouve justement que l'effet de répulsion par les charges des ions H ou OH est plus faible que l'effet de la tension superficielle, énorme dans le cas du mercure.

Quant à l'action favorable des traces de protéine, celles-ci viennent

enrober les particules métalliques de telle sorte que la couche de passage n'est plus mercure-solution mais protéine-solution. Les gouttelettes de mercure se comportent ainsi comme si elles avaient un point isoélectrique 4, 7 et leur stabilité sera par conséquent d'autant plus grande que la réaction du milieu sera plus éloignée de ce point.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la cémentation du cuivre par l'aluminium.* Note [1] de MM. **Jean Cournot** et **Georges Meker**, présentée par M. Léon Guillet.

Nous avons développé l'étude commencée par M. Léon Guillet [2], opérant à des températures plus élevées et avec des céments différents. Nos essais ont été réalisés en four fixe, les éprouvettes étant placées dans des caissettes au contact de la poudre déjà utilisée [3] pour la cémentation des alliages ferreux : combinaison Al^3Fe et chlorure d'ammonium; aucune pénétration de fer n'a été décelée.

1° *Cémentation du cuivre électrolytique.* Des éléments de cathode de 10^{mm} d'épaisseur ont été traités pendant 9 heures, à diverses températures, pour étude de la profondeur de pénétration et de la structure :

A 600°, 0,8/10ᵉ de millimètre, solution solide α;

A 700°, 3,4/10ᵉ de millimètre, mince bande de α puis bande plus large de $\alpha+\gamma$, avec en surface un peu de γ pur (solution solide de Cu^3Al^2);

A 800°, 9/10ᵉ de millimètre, même structure avec développement de la zone extérieure γ;

A 900°, 18/10ᵉ de millimètre, même structure avec, en plus, zone extérieure de $\gamma + CuAl$.

On voit que la cémentation peut se développer beaucoup, puisque, dans ce dernier cas, nous avons obtenu une filiation représentant presque la moitié de la largeur du diagramme pondéral cuivre-aluminium.

Nous avons également réalisé quelques cémentations dans un intervalle de 50° au-dessous du point de fusion du cuivre; nous avons obtenu des pénétrations très rapides mais naturellement limitées, comme l'un de nous l'a déjà noté [4], à la structure correspondant au solidus à cette tempé-

---

(1) Séance du 2 janvier 1935.

(2) *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 1447.

(3) *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 696.

(4) *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 1289.

rature. Un échantillon a pu ainsi être transformé par un traitement de 4 heures, sur toute son épaisseur de 10^{mm}, en solution solide α, la dureté à cœur passant de 58 à 100 Brinell.

2° *Cémentation du cuivre oxydulé.* — Nous avons cémenté du cuivre de qualité commerciale courante, en rond de 25^{mm} de diamètre; la cémentation est un peu moins rapide (profondeur de pénétration inférieure de 5 pour 100 environ) et la zone α encore plus mince qu'avec le cuivre électrolytique; la zone extérieure γ + Cu Al est très poreuse et assez irrégulière.

Nous avons fait la remarque suivante : l'oxydule étant coalescé, par un chauffage cémentant de 2 heures à 900°, en petits grains de 1/100e à 1/200e de millimètre de diamètre, l'aluminium en pénétrant dans le métal réduit cet oxydule et le microscope ne révèle plus que de petites cavités; cette réduction, évidemment produite par les premières traces d'aluminium, est très en avance sur la pénétration décelée par le microscope au seul point de vue structural : sur un rond de 25^{mm} de diamètre, alors que l'attaque micrographique colorée révèle seulement une pénétration de 10/10e de millimètre, la zone atteinte par la réduction pénètre à 3 à 4^{mm} de profondeur supplémentaire; ce phénomène fut décelé par le sectionnement des barreaux au tour, plus aisé dans la région désoxydulée; il a été contrôlé par essais de dureté au moyen de très petites billes : le nombre Brinell, étant 68 dans la région encore oxydulée, descend à 58 dans la zone de réduction, cette dernière valeur étant d'ailleurs celle du cuivre électrolytique recuit.

3° *Effets gazeux de cémentation.* — Nous avons, dans un traitement de 7 heures et demi à 850°, protégé l'une des faces d'un échantillon de cuivre électrolytique par une feuille de papier filtre simplement appliquée sur elle, le cément enveloppant le tout; la pénétration est nettement moins forte sur cette face (8,8/10e au lieu de 11,5/10e de millimètre); elle est aussi nettement plus régulière; la surface reste lisse.

Nous avons d'autre part placé dans une caissette une éprouvette de 50^{mm} de hauteur, son pied étant seulement enfoncé de 15^{mm} dans le cément; l'épaisseur de cémentation, de 10,6/10e de millimètre dans la région profondément enfoncée, se réduit très vite : elle n'est plus que de 1/10e de millimètre à 15^{mm} au-dessus de la ligne d'affleurement et reste à cette valeur sur toute la tête de l'éprouvette.

La cémentation du cuivre par l'aluminium présente des applications industrielles importantes pour la fabrication des blocs destinés au chauffage avant trempe de tôles minces découpées; la fonte manque de conductibilité; le cuivre nu s'altère vite en surface; cémenté par l'aluminium, il répond au problème posé.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la constitution de la rouille.* Note [1] de MM. **André Girard** et **Georges Chaudron**, transmise par M. H. Le Chatelier.

La rouille de formation récente, d'origine électrochimique, est constituée principalement par un gel de sesquioxyde de fer anhydre. Le vieillissement en présence de fer modifie la rouille, elle contient alors, de l'oxyde magnétique Fe^3O^4 et de l'hydrate $Fe^2O^3H^2O$ sous sa forme lépidocrocite, ainsi que nous l'avons montré par l'analyse thermomagnétique [2]. Nous décrirons, dans cette Note, les expériences qui permettent de comprendre le processus de formation de ces corps.

On ne peut pas supposer que l'oxyde magnétique soit dû à la réduction directe du sesquioxyde par le fer; ou par de l'hydrogène cathodique; en effet, des métaux tels que le nickel, le zinc, l'aluminium et même le magnésium sont sans action sur la rouille. D'autre part, l'expérience dont nous indiquons le dispositif (*fig.* 1) montre que la réduction peut s'effectuer sans qu'il y ait contact entre le fer et l'oxyde ferrique.

On utilise un appareil constitué par deux tubes scellés placés verticalement et communiquant entre eux; le premier sert de chambre de réaction, le second est utilisé comme réservoir d'eau bidistillée soigneusement dégazée sous vide. Par un dispositif indiqué sur la figure 1, on immerge la plaquette de fer, dont la surface est connue, après avoir fait le vide dans l'appareil et on la dispose à 1^{cm} d'une quantité pesée de rouille.

Au bout d'un certain temps (quelques jours) on observe l'apparition d'une couche d'oxyde Fe^3O^4 noir et magnétique. On démontre ainsi les réactions suivantes :

(1) $$Fe + 2H^2O = Fe(OH)^2 + H^2,$$

(2) $$Fe(OH)^2 + Fe^2O^3 = Fe^3O^4 + H^2O.$$

Nous avons voulu ensuite nous rendre compte de l'importance de la réaction de décomposition de l'eau par le fer à la température ordinaire.

Le fer et l'eau, rigoureusement privés d'oxygène, réagissent dans une ampoule de verre en relation avec une chambre barométrique; les dénivel-

---

[1] Séance du 26 décembre 1934.

[2] J. Huggett et G. Chaudron, *Comptes rendus du VIIIe Congrès de Chimie industrielle*, 30 juillet 1928, page 331 du numéro spécial.

lations du mercure servent à mesurer le dégagement d'hydrogène. Ces essais ont une durée voisine d'une année. On constate qu'en 334 jours, le volume gazeux mesuré correspond à une diminution de l'épaisseur de la feuille de fer de l'ordre du μ.

Nous avons répété ces expériences dans diverses solutions salines et aussi en présence d'une certaine quantité de rouille; on observe dans ce dernier cas un dégagement d'hydrogène relativement important (voir diagramme *fig.* 2) et la réaction se poursuit tant qu'il y a du sesquioxyde de fer libre

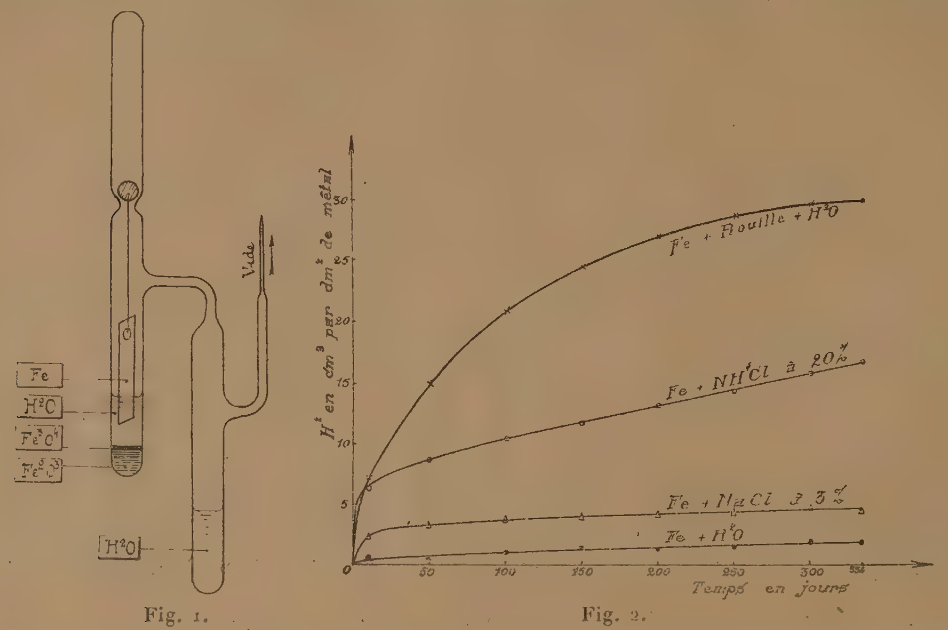


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Dispositif permettant de mettre en évidence la réduction indirecte de la rouille par le fer.

Fig. 2. — La corrosion du fer dans l'eau et les solutions salines à l'abri de l'oxygène (mesure des volumes d'hydrogène dégagé en fonction du temps).

dans l'ampoule. On peut en effet considérer que la réaction d'attaque du fer par l'eau est limitée par la concentration en ions ferreux et que cet équilibre est détruit quand l'hydroxyde ferreux se combine au sesquioxyde de fer.

L'oxyde magnétique ainsi formé ne s'oxyde plus à l'air, il constitue donc un corps inerte au sein de la rouille.

Il n'en est pas de même de l'oxyde vert qui se forme lorsque l'hydroxyde ferreux réagit en excès sur le sesquioxyde de fer. Ce corps est considéré par plusieurs auteurs (¹) comme étant un ferrite basique; l'analyse ther-

---

(¹) Deiss et Schikorr, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **172**, 1928, p. 32.

momagnétique nous a montré qu'il se déshydrate brusquement à 120° en donnant de l'oxyde magnétique Fe^3O^4. Nous n'avons pas pu déterminer le nombre de molécules d'eau de combinaison de cet hydrate instable à la température ordinaire et nous proposons provisoirement la formule $Fe^3O^4.xH^2O$.

Par oxydation ménagée cette magnétite hydratée donne justement le monohydrate de sesquioxyde de fer sous sa forme lépidocrocite.

Ces réactions expliquent la catalyse par la rouille de l'oxydation directe du fer en milieu humide ainsi que les dépôts stratifiés, à la surface du fer corrodé, d'oxyde magnétique et de lépidocrocite.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réduction des arséniates alcalino-terreux par le charbon. Arséniate tribarytique.* Note [1] de M. **Henri Guérin**, présentée par M. G. Urbain.

Les arséniures alcalino-terreux ont été préparés par Lebeau [2], soit par synthèse directe, soit par réduction au four à arc des arséniates par le charbon.

Notre travail a pour objet d'apporter des données complémentaires concernant l'action qu'exerce la chaleur sur les arséniates alcalino-terreux seuls ou mélangés à du charbon.

Dans la présente Note, nous ferons connaître les résultats obtenus, au cours d'essais systématiques, comportant le chauffage dans le vide, pendant des temps variables et pour des températures allant de 500° à 1200°, d'un mélange d'arséniate tribarytique et de charbon.

L'appareil utilisé comprend essentiellement un tube de quartz de 30^cm de longueur et de 2^cm de diamètre, fermé à une extrémité, muni d'un rodage et relié à un condenseur, refroidi à —80°, en communication avec une trompe à mercure. Un tube manométrique, juxtaposé à un tube barométrique, est en dérivation sur l'appareil.

Nous sommes parti d'un mélange d'arséniate et de charbon dont la composition correspondait à celle déduite de l'équation

$$As^2O^5.3BaO + 8C = As^2Ba^3 + 8CO.$$

---

(1) Séance du 2 janvier 1935.

(2) *Comptes rendus*, **128** et **129**, 1899, p. 95 et 47.

soit $14^g,2$ de charbon de sucre calciné à 1000° et titrant 97,7 pour 100 de carbone, pour 100^g d'arséniate tribarytique. La prise d'essai ($0^g,5$ à 1^g) était placée dans le tube de quartz, de manière à être située dans la zone de chauffe homogène d'un four électrique tubulaire à résistance de platine, dont on suivait la température au moyen d'un couple thermoélectrique.

La réduction de l'arséniate tribarytique par le charbon ne s'effectue nettement qu'à partir de 750°, bien que dès 500° un faible anneau d'arsenic se dépose sur le tube, et qu'une minime quantité de gaz apparaisse durant les premières heures de l'expérience. Ce commencement de réaction semble être dû aux gaz réducteurs encore occlus dans le charbon (essais 1 à 4).

Entre 750 et 800°, il se forme de la baryte, de l'arsenic et de l'oxyde de carbone mélangé à une faible quantité d'anhydride carbonique (essais 5 à 8). La présence d'arsénite dans les produits non entièrement transformés permet d'admettre la superposition des deux réactions représentées par les équations suivantes :

(I) $$As^2O^5.3BaO + 2C = As^2O^3.3BaO + 2CO,$$

(II) $$As^2O^3.3BaO + 3C = 3BaO + 3CO + As^2,$$

la deuxième s'opérant à une vitesse moindre que la première.

A partir de 850°, on obtient des produits gris noirâtre qui contiennent de la baryte libre, du charbon et de l'arséniure de baryum. Ils peuvent également renfermer de l'arsénite de baryum, mais ils sont exempts de carbonate (essais 9 et 10).

Aux équations (I) et (II) vient alors se superposer l'une des deux suivantes :

(III) $$As^2O^3.3BaO + 3C = As^2Ba^3 + 5CO,$$

(IV) $$As^2 + 3BaO + 3C = As^2Ba^3 + 3CO.$$

Si, par suite d'une extraction trop lente, les produits gazeux, principalement constitués par de l'oxyde de carbone, restent au contact des produits solides subsistants, la formation d'arséniure est favorisée, en même temps que l'on observe la présence de carbonate de baryum dans le résidu; des opérations de durée croissante font alors apparaître une diminution simultanée des teneurs en arséniure et en carbonate (essais 11, 12).

Au contraire, par une extraction rapide des gaz, réalisée en substituant à la trompe à mercure une pompe de Gaiffe à double effet, il ne se forme que des traces d'arséniure (essais 13, 14).

Au-dessus de 1000°, la réaction est particulièrement rapide, et les produits formés, de couleur noire et fortement agglomérés, ne contiennent

pas de carbonate, alors même que les gaz ne sont pas éliminés instantanément (essais 15 et 16).

Des nombreuses déterminations analytiques effectuées, nous tirons le tableau suivant :

Nº de l'essai.	Température.	Durée de la chauffe.	Répartition centésimale de l'arsenic après expérience. — Arsenic sous forme de As^2O^5.	As^2O^3.	As^2Ba^3.	As (subl.).	Teneur du produit final en CO^3Ba.
1.....	500°	18h	97,40	1,31	–	1,31	–
2.....	600	18	96,50	1,50	–	2,25	–
3.....	700	18	89,20	8,40	–	2,62	–
4.....	»	27	87,02	9,71	–	3,60	–
5.....	750	9	20,50	66,03	–	13,75	–
6.....	»	40	–	48,75	–	42,00	–
7.....	800	5	3,22	55,52	–	40,25	–
8.....	»	27	–	1,04	–	98,32	–
9.....	850	8	–	traces	8,10	92,12	–
10.....	900	2	–	0,34	16,30	85,05	–
11.....	900	2	–	4,62	53,50	40,53	7,80
12.....	»	9	–	–	8,25	93,00	1,82
13.....	900	2	–	13,60	2,05	85,20	–
14.....	»	3	–	0,72	3,20	94,21	–
15.....	1100	0.15m	–	–	57,50	41,75	–
16.....	1200	0.15m	–	–	58,25	42,60	–

Les constatations faites sur la réduction de l'arséniate tribarytique sont nettement différentes de celles que nous avons observées avec les arséniates de strontium et de calcium, dont les arséniures ne prennent respectivement naissance qu'aux températures voisines de 1500 et 1600°.

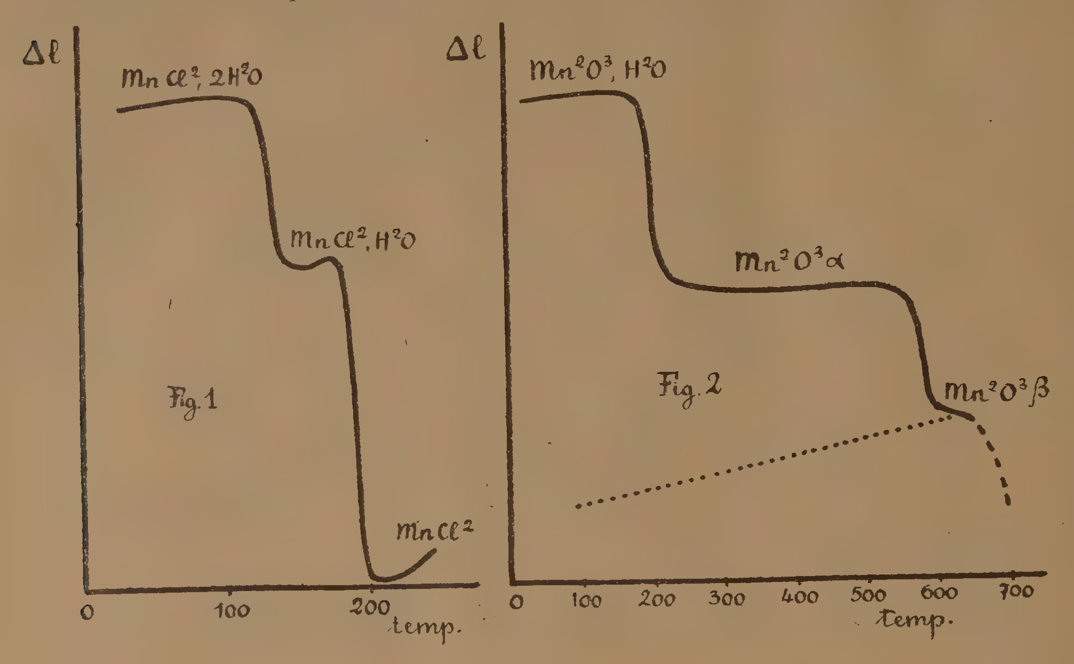
CHIMIE MINÉRALE. — *Étude dilatométrique de la déshydratation et de la décomposition thermique de quelques composés du manganèse*. Note de MM. **Pierre Dubois** et **Édouard Rencker**, présentée par M. G. Urbain.

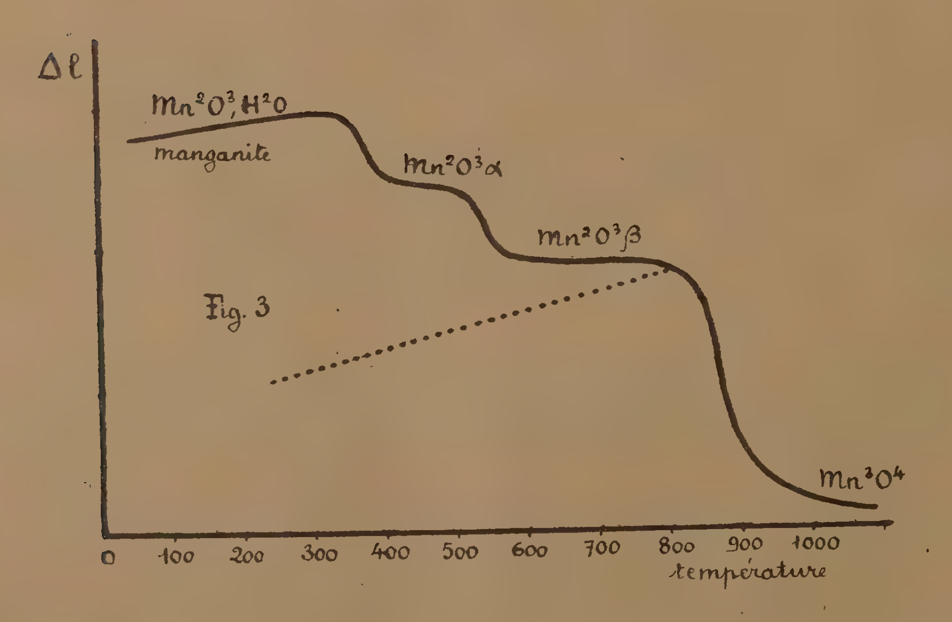
La dilatométrie semble être, dans certains cas, une bonne méthode d'étude de la déshydratation et de la décomposition thermique.

L'appareil employé ici permet l'enregistrement de la variation de longueur d'une substance avec la température. Celle-ci est repérée par la dilatation d'un étalon (alliage pyros de Chévenard ou zinc).

Déshydratation du chlorure manganeux bihydraté. — On opère sur des

bâtonnets obtenus par agglomération à la presse. L'un de nous [1] avait





montré, dans une étude faite avec une balance enregistrant les variations de poids en fonction d'une évolution linéairement croissante de la tem-

(1) Pierre Dubois, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1502.

pérature, l'existence d'un hydrate $MnCl^2.H^2O$. On le retrouve ici (*fig.* 1).

Déshydratation de l'hydrate du sesquioxyde de manganèse $Mn^2O^3.H^2O$. — Cet hydrate donne, vers 250°, à l'abri de l'air, une variété allotropique du sesquioxyde $Mn^2O^3\alpha$ dont le diagramme X est différent de celui du sesquioxyde ordinaire $Mn^2O^3\beta$ [1]. L'étude dilatométrique (*fig.* 2) montre aussi le passage de l'hydrate $Mn^2O^3.H^2O$ à $Mn^2O^3\alpha$. De plus, elle indique la température de transformation, environ 600°, de la première à la seconde variété.

On opère sur des cylindres obtenus par moulage et séchage d'une pâte de l'hydrate. L'oxydation, très superficielle de $Mn^2O^3\alpha$, ne gène pas dans cette étude; mais $Mn^2O^3\beta$ subit un retrait si considérable, qu'on ne peut observer le passage à Mn^3O^4 qui se produit vers 930°. On n'obtient pas de meilleur résultat en opérant sur des bâtonnets de $Mn^2O^3\beta$ préparés à la presse. Peut-être faudrait-il utiliser des pressions très élevées.

Déshydratation de la manganite naturelle $Mn^2O^3.H^2O$ *ou* $MnOOH$. — Un bloc cristallin compact donne successivement (*fig.* 3) les deux variétés allotropiques $Mn^2O^3\alpha$ et $Mn^2O^3\beta$ qui ont été, aussi, identifiées par rayons X [2]. Ici, on n'a pas le retrait considérable signalé au paragraphe précédent, et le passage de $Mn^2O^3\beta$ à Mn^3O^4 s'observe nettement. Comme il a été signalé, antérieurement, pour les produits artificiels [1], les diagrammes X de $Mn^2O^3\alpha$ et Mn^3O^4 présentent une grande similitude. Il est probable que la température des bâtonnets de manganite, comme celle des autres produits étudiés, n'est pas très uniforme. D'une expérience à l'autre on trouve quelques différences dans les températures de transformation, suivant qu'on opère sur des échantillons plus ou moins gros. Il semble aussi que $Mn^2O^3\alpha$ retient des traces d'eau. Par contre, la précision analytique pour $Mn^2O^3\beta$ et Mn^3O^4 est excellente (de l'ordre de 1 pour 1000).

On n'observe pas de réversibilité dans le passage de $Mn^2O^3\alpha$ à $Mn^2O^3\beta$: un refroidissement lent de ce dernier ne donne pas la variété α (courbe en pointillé de la figure 3).

Les différents diagrammes semblent montrer que les produits étudiés ont des coefficients de dilatation faibles par rapport à celui de l'étalon : puis, qu'après chaque transformation on a, en général, une courbe peu

---

(1) PIERRE DUBOIS, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 1416.

(2) MM. M. Mathieu et Kurylenko ont déterminé les diagrammes de poudre nécessaires à cette étude.

inclinée sur l'horizontale. Il y a, sans doute, un retrait de la substance qui compense sa dilatation. En effet, si après refroidissement, jusqu'à la température ordinaire, d'un produit obtenu à température plus élevée, on l'étudie à nouveau, on obtient une courbe qui a l'allure de celle en pointillé de la figure 2.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réduction des oxydes de vanadium par l'oxyde de carbone et le carbone.* Note de M. **André Morette**, présentée par M. G. Urbain.

L'action, à haute température, du carbone sur les oxydes de vanadium constitue une méthode courante pour passer de l'anhydride vanadique au métal que l'on obtient ainsi toujours carburé. Les circonstances de cette réduction n'ayant jamais été précisées jusqu'ici, nous avons cherché à en déterminer l'allure dans son ensemble.

Nous avons tout d'abord repris l'étude de l'action de l'oxyde de carbone sur l'anhydride vanadique. En faisant passer continuellement en circulation fermée les gaz sur la nacelle contenant l'oxyde, et les analysant [1] ainsi que le produit obtenu, nous avons vérifié, comme Mdivani l'a signalé [2], que l'oxyde de carbone réduit au rouge le pentoxyde de vanadium en trioxyde et que le gaz carbonique formé ne réagit pas sur celui-ci; nous avons, en outre, pu mettre en évidence les faits suivants.

La réduction, lente au-dessous de 500°, devient très rapide à 600°, et peut aboutir au tétroxyde O^4V^2 si la quantité de gaz réducteur mise en œuvre est insuffisante; en faisant intervenir un volume convenablement calculé d'oxyde de carbone, nous avons en effet obtenu un mélange ayant la composition suivante :

	%
Trioxyde de vanadium V^2O^3	2,4
Tétroxyde de vanadium O^4V^2	93,2
Anhydride vanadique V^2O^5	4,1

Le gaz carbonique et l'oxyde de carbone restent sans action sur le trioxyde de vanadium à la température de 1200°, au moins pour une pression inférieure à 760^{mm} de mercure.

---

(1) Le dosage de l'oxyde de carbone dans les gaz a été effectué au moyen du réactif de Lebeau et Bedel (*Comptes rendus*, 179, 1924, p. 108).

(2) *Ann. Ch. anal.*, 12, 1907, p. 305.

Friederich et Sittig (¹) ont indiqué que l'anhydride vanadique est réduit par le carbone vers 900°-1000°, avec production d'oxyde O^4V^2, d'une petite quantité de trioxyde V^2O^3, et formation d'un volume important de gaz carbonique à côté de l'oxyde de carbone. En chauffant dans le vide à différentes températures un mélange comprimé d'anhydre vanadique pur avec un excès de charbon de sucre, nous avons pu constater que :

1° à 1000°, on obtient du trioxyde de vanadium ;

2° la réduction, qui débute à 400°, s'accomplit nettement en deux temps, avec formation intermédiaire de tétroxyde apparaissant vers 700° ;

3° le passage au tétroxyde se fait avec production de gaz carbonique, et seulement d'une très faible quantité d'oxyde de carbone, tandis que les proportions relatives de ces gaz sont inversées au cours de la réduction du tétroxyde en trioxyde, la quantité de gaz carbonique formé diminuant rapidement à mesure que la température s'élève.

Nous avons poursuivi nos essais au-dessus de 1200° en utilisant le four à vide Garvin-Chaudron, et en opérant dans un creuset de graphite. Nous avons chauffé ainsi, à des températures croissantes, des mélanges d'anhydride vanadique ou de trioxyde de vanadium avec du charbon de sucre en grand excès, comprimés à la presse hydraulique. Les produits que nous avons obtenus sont restés agglomérés, mais non fondus ; leur analyse nous a fourni les résultats suivants :

		Analyse du contenu du creuset					
Température °C.	Temps.	Vanadium.	Carbone total par combustion %.	Carbone non combiné ins. dans NO^3H %.	Carbone combiné par diff. %.	Oxygène par diff. %.	Rapport V/O.
		Anhydride vanadique.					
1200°	15m	50,7	27,2	27,1	–	22,1	2/2,8
1415	15	63,3	17,9	18,0	–	18,8	2/1,9
1500	15	78,1	12,5	8,8	3,7	9,4	–
1500	90	85,5	12,0	1,3	10,7	2,5	–
1580	15	85,2	12,2	4,3	7,9	2,6	
1760	15	84,6	15,5	1,1	14,4	–	–
1915	15	85,2	15,1	0,9	14,2	–	–
		Trioxyde de vanadium.					
1500	15	76,2	20,0	15,5	5,5	3,8	–

(¹) *Zeits. an. allg. Chem.*, **145**, 1925, p. 131.

La réduction du trioxyde de vanadium, qui débute à 1200°, ne devient complète que vers 1700° et, dans les conditions de nos expériences, la carburation du métal commence à une température bien inférieure à celle à laquelle l'oxygène disparaît totalement de l'ensemble de la masse ; si l'on augmente la durée de la chauffe, l'évolution se poursuit notablement plus loin pour une température donnée.

Une chauffe ménagée au four à arc de Moissan a donné une masse hétérogène, constituée de plusieurs parties distinctes que nous avons séparées et analysées :

	Vanadium °/₀.	Carbone total °/₀.	Carbone non combiné °/₀.	Carbone combiné °/₀.	Oxygène °/₀.
a. Amorphe et pulvérulent, marron rosé.	66,4	10,6	10,6	–	23,0
b. Fondu, gris terne, nombreuses cavités.	78,9	8,9	–	8,9	12,2
c. Fondu, gris métallique, nombreuses cavités.	83,8	9,7	–	9,7	6,5

Dans les produits fondus, nous retrouvons ici la coexistence du vanadium oxydé et du vanadium carburé, ce qui montre qu'en présence de carbone, au fur et à mesure de sa libération, le vanadium naissant s'y combine très rapidement.

En résumé, la réduction de l'anhydride vanadique par l'oxyde de carbone ou par le carbone débute au-dessous de 500°, et aboutit au trioxyde de vanadium avec formation intermédiaire possible de tétroxyde. Le trioxyde de vanadium lui-même est réduit par le carbone à partir de 1200° en vanadium, dont la carburation est presque instantanée dans les essais de laboratoire, où l'on opère sur de faibles quantités de matières.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et propriétés du ferroate de sodium.* Note de M. **Xavier Thiesse**, présentée par M. Lespieau.

Grube et Gmelin, en étudiant la préparation des ferrates ont signalé en 1920 ([1]) la formation de ferroate de sodium ([2]) par dissolution anodique du fer dans la soude à 40 pour 100.

([1]) *Z. Electrochem.*, 26, 1920, p. 459.

([2]) Le terme de *ferroate* employé dans la littérature allemande pourrait être avantageusement remplacé par le mot *hypoferrite*.

Nous avons pu préparer le même sel *à haute concentration* par action directe de lessives concentrées de soude [1] sur $Fe(OH)^2$.

Mode opératoire. — On opère à l'ébullition et en atmosphère inerte (azote désoxygéné). Les solutions de NaOH utilisées ont une concentration variant de 34 à 57 pour 100. Dès que l'alcali caustique est à l'ébullition (150 à 160°C.), on y verse goutte à goutte une solution de $SO^4Fe.7H^2O$ à 100^g par litre. On peut facilement dissoudre 20^g de $Fe(OH)^2$ par litre de soude à 50 pour 100. A chaud, la liqueur de ferroate est vert émeraude, plus ou moins foncé suivant la concentration.

Si l'on refroidit rapidement une solution suffisamment concentrée en $Fe(OH)^2$ jusqu'à une température de l'ordre de 40°, on a précipitation de nombreux cristaux blancs tandis que la coloration du liquide pâlit fortement. L'examen au microscope révèle la présence de lamelles hexagonales, transparentes et incolores. On peut parfois obtenir des cubes au lieu d'hexagones.

Propriétés de la solution. — 1° *Action de l'eau parfaitement désaérée.* — *a.* en grand excès : on a une simple hydrolyse, avec précipitation de $Fe(OH)^2$ blanc;

b. en défaut : à température suffisamment élevée l'eau oxyde le ferroate de sodium avec précipitation de l'hydroxyde magnétique, $Fe^3O^4.nH^2O$. C'est une réaction lente :

$$Fe(OH)^2 + H^2O = Fe^3O^4 + H^2.$$

Nous avons étudié l'influence de la concentration en NaOH et de la température sur la vitesse de réaction.

α. *Influence de la concentration en* NaOH. — La vitesse décroît d'abord (de 45 à 51 pour 100 en soude), passe par un minimum (51 pour 100) et croît pour les concentrations supérieures.

On opère sur 100^g de lessive de soude. On y dissout à chaud une quantité donnée de $Fe(OH)^2$ (soit 2^g). On mesure, après 20 heures de repos à 40°C., la concentration de $Fe(OH)^2$ resté en solution.

C_{NaOH} (en %)	45,8	50	51	51,5	52,5	57
Grammes $Fe(OH)^2$ dissous par litre	3,1	5,6	7,4	6,4	4,6	1,43

β. *Influence de la température.* — La vitesse d'oxydation du ferroate par

(1) La solubilité de $Fe(OH)^2$ dans la potasse est considérablement plus faible que dans la soude.

l'eau croît avec la température. On a maintenu pendant 3 heures à diverses températures des solutions de ferroate dans la soude à 51 pour 100, puis on a dosé l'hydroxyde ferreux resté en solution [concentration initiale : 2 pour 100 $Fe(OH)^2$].

C°.	40°.	97°.	145°.
Grammes $Fe(OH)^2$ par litre...........	9,8	8,15	7,9

2° *Action de l'air.* — On ne constate aucune action apparente en milieu très sodique. La solution reste à froid d'un beau bleu (cf. SO^4Cu).

Propriétés du sel solide. — L'eau l'hydrolyse instantanément avec précipitation d'hydroxyde de Fe^3O^4 et libération de soude (dosage). Le sel est soluble daas la soude, à chaud, et redonne la liqueur bleue initiale.

L'air l'oxyde rapidement en Fe^2O^3. Les cristaux ne peuvent malheureusement pas être débarrassés complètement de leur eau mère [1] ce qui nous a empêché de faire une détermination de formule. L'analyse donne, par molécule de $Fe(OH)^2$, 8^{mol} de soude.

Ainsi nous avons pu réaliser des solutions de ferroate de sodium à concentration très élevée, *de l'ordre de* 13 *à* 15^g *de fer par litre*, stables à l'air en milieu très sodique.

L'eau désaérée oxyde ces solutions à température peu élevée (40°) en donnant de l'hydroxyde noir ferrosoferrique; en milieu très dilué avec de l'eau désaérée il y a uniquement hydrolyse et séparation de $Fe(OH)^2$.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation et les propriétés de quelques cupritétrachlorures et cupritétrabromures.* Note de M. **Jean Amiel**, présentée par M. Lespieau.

J'ai obtenu les cupritétrachlorures et les cupritétrabromures suivants :

$[CuCl^4](NH^3-CH^3)^2$,	$[CuBr^4](NH^3-CH^3)^2$,
$[CuCl^4](NH^3-C^2H^5)^2$,	$[CuBr^4](NH^3-C^2H^5)^2$,
$[CuCl^4](NH^3-CH^2-CH^2-CH^3)^2$,	$[CuBr^4](NH^3-CH^2-CH^2-CH^3)^2$,
$[CuCl^4](NH^3-CH^2-C^6H^5)^2$,	$[CuBr^4](NH^3-CH^2-C^6H^5)^2$,
$[CuCl^4](NH^3-CH^2-CH^2-NH^3)$,	$[CuBr^4](NH^3-CH^2-CH^2-NH^3)$.
jaunes.	noirs.

Préparations. — 1° On dissout dans l'eau le chlorure ou le bromure cui-

(1) L'alcool absolu lui-même oxyde le ferroate en $Fe(OH)^3$.

vrique en léger excès et le chlorhydrate ou le bromhydrate de l'amine primaire, puis on évapore au-dessous de 100° sous pression réduite. On recommence une ou deux cristallisations fractionnées, en suivant, grâce aux analyses, les progrès de la purification.

2° J'ai obtenu pour la première fois ces cupritétrachlorures par action du chlore ou de l'acide chlorhydrique soit sur les chlorates cuivriques complexes que j'ai décrits antérieurement (1), soit sur les perchlorates analogues. De même, j'ai préparé les bromates complexes du type

$$[Cu(NH^2-R)^4](BrO^3)^2$$

qui, traités par l'acide bromhydrique conduisent aux cupritétrabromures, tandis que, sous l'action brutale du brome liquide, ils donnent un mélange complexe de produits noirs et verts. La première méthode est, de beaucoup, préférable à celles-ci.

Propriétés. — Les cupritétrachlorures sont constitués par de petites lamelles brillantes, d'un très beau jaune plus ou moins foncé suivant la nature de l'amine et la grosseur des cristaux. Les cupritétrabromures se présentent sous forme de lamelles noires, avec des reflets verdâtres, très brillantes; les deux derniers sont plus ternes. Tous ces composés ne sont pas déliquescents et peuvent être conservés sans altération à l'air libre, aussi bien que dans le vide.

Tous sont insolubles, même à chaud, dans l'éther, le chloroforme, le benzène, le pinène gauche. Le cupritétrachlorure et le cupritétrabromure obtenus avec l'éthylène-diamine sont insolubles dans l'alcool éthylique, l'alcool butylique, l'acétone, l'acide acétique. Les autres cupritétrachlorures sont légèrement solubles à chaud dans ces derniers solvants : les alcools se colorent en jaune clair, ainsi que l'acide acétique qui abandonne par refroidissement quelques jolis cristaux extrêmement fins; l'acétone se colore en jaune orangé. Les cupritétrabromures, à l'exception du dernier, sont assez solubles dans les alcools qu'ils colorent en brun rougeâtre ou en noir jaunâtre suivant la concentration; ils sont aussi solubles dans l'acétone et l'acide acétique qu'ils colorent en vert intense.

Tous ces composés sont très solubles dans l'eau; les solutions étendues sont bleues et la dissociation du complexe est complète, les solutions concentrées des cupritétrachlorures sont vertes, tandis que celles des cupritétrabromures sont d'un brun rougeâtre ou lie de vin. A l'ébullition, on

(1) *Comptes rendus*, **199**, 1934, p. 51 et 201.

constate une légère décomposition des cupritétrabromures : le quatrième, en particulier, donne du bromure de benzyle facile à reconnaître. Les têtes de cristallisation sont souvent trop pauvres en cuivre, si l'on n'a pas mis un excès de bromure cuivrique, alors que l'inverse se produit avec les solutions dans l'acide acétique. Chauffés, ces produits fondent en se décomposant très rapidement, les uns vers 125 à 150°, les composés de l'éthylène-diamine un peu au-dessus de 200°.

L'ammoniaque donne la coloration bleue caractéristique des sels cuivriques. La potasse concentrée précipite $Cu(OH)^2$ qui se transforme à chaud en CuO noir, tandis que l'amine se dégage. L'acide bromhydrique permet de transformer les cupritétrachlorures en cupritétrabromures; le chlore effectue le passage inverse.

Conclusions. — J'ai donc obtenu directement et par voie humide des cupritétrachlorures anhydres, alors qu'on est obligé de passer par l'intermédiaire des sels à deux molécules d'eau pour préparer, par voie sèche, les cupritétrachlorures du potassium, du rubidium, du cæsium, d'ammonium. Aucun cupritétrabromure anhydre n'avait été décrit.

Rappelons que l'ammoniac donne d'abord les sels verts

$$Cl^2Cu, 2ClNH^4, 2H^2O \quad \text{et} \quad Br^2Cu, 2BrNH^4, 2H^2O,$$

tandis que les amines primaires m'ont donné directement les complexes du type $[CuCl^4](NH^3-R)^2$ ou $[CuBr^4](NH^3-R)^2$. Les sels hydratés se comportent, tant au point de vue des coefficients d'aimantation moléculaire ([1]) qu'à celui des chaleurs d'hydratation ([2]) comme des sels doubles dans lesquels l'eau de constitution est sous la dépendance de tous les éléments du sel.

L'éthylène-diamine, qui conduit si souvent à des hydrates ([3]), ne se différencie pas ici des monoamines primaires, si ce n'est par la moins grande solubilité des produits et par leur plus forte résistance à la chaleur.

([1]) Mlle Feytis, *Annales de Chimie*, 10e série, 4, 1925, p. 75.

([2]) Bouzat et Chauvenet, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, 45, 1929, p. 913.

([3]) J. Amiel, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 201.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les dicyanimides.*
Note de M. **Joseph Biechler**, présentée par M. G. Urbain.

Plusieurs méthodes ont déjà été préconisées pour l'obtention de la dicyanimide de sodium. La plus ancienne (¹) propose le chauffage de l'amidure de sodium avec le mellon de Liebig. Plus récemment (²), on a recommandé la fusion du cyanure de mercure avec le cyanure de sodium. Par contre, Mauguin et Simon (³) ont obtenu la dicyanimide d'argent par action du chlorure de cyanogène sur la cyanamide d'argent.

La seule méthode pratique, permettant la préparation de quantités importantes de dicyanimide, est celle de Madelung et Kern (⁴) dont l'essentiel consiste dans l'action du bromure de cyanogène sur une solution aqueuse diluée de cyanamide de sodium vers 0° C.

La molécule d'ammoniaque en solution aqueuse en présence de cyanure et d'hypochlorite de sodium peut également se transformer en dicyanimide (⁵).

Cette réaction se réduit à l'action du chlorure de cyanogène sur l'ammoniaque où l'alcalinité du milieu favorise la formation de dicyanimide.

Nous avons constaté, d'ailleurs, que la mono-chloramine pure et les mono- et dichloroparatoluylsulfamides, agissant sur les solutions alcalines de cyanure de sodium et d'ammoniaque, conduisaient également à la dicyanimide en passant par les produits intermédiaires chloruré de cyanogène et cyanamide. Les faibles rendements obtenus ne confèrent à ces réactions qu'un intérêt théorique.

Au cours d'essais entrepris dans le but de réaliser une substitution symétrique des atomes d'hydrogène de l'amidure de sodium, nous avons observé qu'il est facile de parvenir à la dicyanimide sodée sous l'action de bromure de cyanogène.

La nécessité d'opérer en absence rigoureuse d'eau et l'insolubilité des produits de réaction dans les solvants organiques n'ont permis de réaliser la transformation qu'en recourant au renouvellement continu des surfaces actixes par broyage au moulin à boulets. Un broyage à la température ordinaire d'environ soixante heures, transforme intégralement l'amidure en dicyanimide.

(¹) Bannow, *Ber. der deut. chem. Ges.*, 11, 1878, p. 249.

(²) Franklin, *Journ. Amer. chem. Soc.*, 44, 1922, p. 497.

(³) Mauguin et Simon, *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 1001.

(⁴) Madelung et Kern, *Liebig's Ann.*, 427, 1922, p. 1.

(⁵) Short, *Chem. News*, 126, 1923, p. 100.

Le schéma de la réaction est le suivant :

$$3\,NaNH^2 + 2\,BrCN \rightarrow NaN(CN)^2 + 2\,NH^3 + 2\,NaBr.$$

Il est aisé de vérifier au cours de la réaction la formation passagère de cyanamide. Par contre, à partir de la cyanamide de sodium la dicyanimide ne se forme que beaucoup plus lentement dans ces conditions, à cause de la résistance au broyage présentée par les grains de ce composé.

Le chlorure et l'iodure de cyanogène ont permis également l'obtention de la dicyanimide par cette méthode. Cette réaction constitue un exemple remarquablement net de la symétrie fonctionnelle des deux atomes d'hydrogène de l'amidure de sodium.

Nous avons cherché à apporter une contribution à la connaissance de l'aptitude réactionnelle de la fonction $-N(CN)^2$ en préparant quelques-uns de ses dérivés organiques.

La stabilité des cyanamides de la série aromatique nous a conduit à choisir le mode opératoire suivant : les cyanamides sont au préalable transformées en sels de potassium ou d'argent. Après purification par cristallisation et dessiccation, on traite leur dispersion dans le benzène par le bromure de cyanogène à la température ordinaire. Une réaction assez rapide transforme complètement la fonction cyanamide en dicyanimide d'après le schéma

$$R - N\begin{matrix}\diagup CN\\ \diagdown K\end{matrix} + BrCN \rightarrow R - N\begin{matrix}\diagup CN\\ \diagdown CN\end{matrix} + KBr.$$

L'action directe du bromure de cyanogène sur la cyanamide libre ne nous a jamais permis d'isoler la dicyanimide. Nous avons, par contre, obtenu la phényldicyanimide [1], fondant à 87°,5. Elle présente l'aspect de fines aiguilles blanches très solubles dans le benzène. Avec les toluylcyanamides, nous sommes parvenu à préparer la paratolyldicyanimide fondant à 69° et ayant également la forme d'aiguilles blanches, très solubles dans les hydrocarbures aromatiques. Par contre avec l'orthotoluylcyanamide, les monochlorphénylcyanamides et l'α-naphtylcyanamide, nous avons régulièrement obtenu des mélanges de polymères des dicyanimides correspondantes.

La difficulté principale rencontrée au cours de la préparation des dicyanimides que nous avons isolées est d'éviter la polymérisation. Tout chauffage au cours du traitement aboutissant à leur isolement, risque de la provoquer. Déjà, lors de la préparation de la paratoluyldicyanimide, le rendement est abaissé par la grande tendance de cette molécule à la polymérisation.

Par chauffage sous vide vers 100°, la phényldicyanimide pure se transforme sans changer de composition centésimale en une masse vitreuse colorée en jaune. Son poids moléculaire mesuré par cryoscopie dans le benzène fonrnit un indice de polymérisa-

---

(1) L'analyse a donné les valeurs suivantes :

Substance : $0^g,0387$. Poids de CO^2 : $0^g,0961$; C : 67,72 %. Poids de H^2O : $0^g,0122$. H : 3,5 ; N : 29,24 %.

Substance : $0^g,1907$; T : 21° ; V : $48^{cm^3},4$; p : 754^{mm} Hg.

Pour 100 exigé pour la phényldicyanimide : C 67,13 ; H 3,5 ; N 29,37.

tion compris entre sept et huit, alors que mesuré dans le camphre on obtient une valeur voisine de deux. Nos tentatives d'isolement du trimère, ayant la configuration de la triphényltricyanmélamine, n'ont pas eu de succès.

L'ortho-anisidylcyanamide nous a également fourni sous l'action du bromure de cyanogène l'ortho-méthoxyphényldicyanimide fondant vers 62° C.

Ces exemples de dicyanimides aromatiques, dont les points de fusion sont peu élevés, conduisent à faire des réserves quant à l'existence réelle de la seule alcoyle dicyanimide décrite ([1]), la méthyldicyanimide de point de fusion 221° C.

La répétition du procédé préconisé pour sa préparation consistait dans l'action de l'iodure de méthyle sur la dicyanimide d'argent en tube scellé vers 100°. Nous n'avons obtenu qu'un produit peu abondant fondant vers 200°, mais ne correspondant pas à un corps pur. D'autre part, l'iodure de phényle dans les mêmes conditions n'a pas fourni de phényldicyanimide.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure des dinitrocelluloses.* Note de M. **Marcel Mathieu**, présentée par M. G. Urbain.

Nous avons repris sur des nitroramies spécialement préparées en vue de conserver une bonne structure cristalline ([2]), les essais que nous avions faits sur les cotons nitrés ([3]).

A partir d'un taux d'azote de 10,5, on observe le diagramme propre de la *dinitrocellulose*. Ce diagramme se conserve, à de légères variations près dans la position des taches, jusqu'à un taux d'azote d'environ 12,90 pour 100. Si le taux d'azote augmente au delà de cette limite, on constate que, peu à peu, se précisent des taches nouvelles. Enfin pour un taux d'azote de 13,3 pour 100 il ne reste que le diagramme caractéristique de la *trinitrocellulose*.

Cette évolution des diagrammes peut s'interpréter en admettant, que pour les faibles taux d'azote, la répartition des groupes NO^2, le long des chaînes moléculaires ne présente aucune régularité. A mesure que le degré de nitration augmente, la régularité s'accroît parce que les places dispo-

---

([1]) Madelung et Kern, *loc. cit.*

([2]) La méthode de préparation de ces nitroramies a fait l'objet d'une Communication de M. Brissaud au XIV[e] Congrès de Chimie industrielle, Paris, 1934 (*Chimie et Industrie*, sous presse).

([3]) *Comptes rendus*, **192**, 1931, p. 234 et 254; *Trans. Far. Soc.*, **39**, 1933, p. 122.

nibles sont peu à peu occupées. Nous avons cherché à rattacher les diagrammes des nitrocelluloses à un réseau spacial de translation.

Nous avons admis que toutes les fois que la structure fibreuse n'est point altérée par la réaction (comme c'est le cas de la nitration) la disposition générale de la structure de la cellulose se conserve. On peut alors établir une correspondance entre les taches des diagrammes de diffraction de la cellulose et des nitrocelluloses, et en déduire comment se modifie la structure. Une telle étude confirme que, dans les dinitrocelluloses, les groupes NO^2 se placent au hasard le long de l'axe de fibre. Elle permet en outre d'affirmer que les groupes NO^2 se fixent dans les plans des anneaux de glucose. On passe de la structure de la cellulose naturelle à celle des nitrocelluloses d'un taux d'azote ne dépassant pas 13 pour 100 en écartant les axes des chaînes moléculaires dans le plan des anneaux glucosiques [plan (002) de la maille de cellulose native] à une distance de 13,86 Å et en conservant l'espacement de ces plans réticulaires.

Cet écartement de 13,86 Å correspond bien aux dimensions du groupe NO^2 calculées d'après les rayons atomiques admis pour l'azote et pour l'oxygène).

En effet, la distance des centres N-O est de 1,40 Å. L'encombrement linéaire, somme des diamètres, est de $1,40 \times 2 = 2,80$ Å. Les groupes nitriques pouvant se loger des deux côtés de la chaîne, les chaînes doivent s'écarter du double, soit de 5,6 Å, or l'élargissement de la maille est de

$$13,86 - 8,20 = 5,66 \text{ Å}.$$

Le réseau monoclinique des nitrocelluloses de taux d'azote < 13 pour 100 est caractérisé par les périodes de translation

$$a = 13,86 \text{ Å}, \quad c = 8,0 \text{ Å}, \quad \beta = 90^\circ.$$

Les chaînes sont parallèles à b. On ne peut fixer de période le long de cet axe à cause de la distribution irrégulière des groupes NO^2. Les diagrammes de rayons X décèlent cependant l'existence, dans la direction de cet axe b, d'une pseudo-période de 5,2 Å qui est le diamètre de l'anneau de glucose. (Cette pseudo-période se manifeste sur les diagrammes de rayons X par les arcs que nous avons appelés B_1 et B_3.) On trouve également une pseudo-période, d'environ 3,5 Å, très fortement marquée (arc B_2). Cette distance de 3,5 Å représente, très probablement, la distance moyenne séparant les

atomes d'oyygène des groupes NO^2 étagés le long d'une chaîne moléculaire.

Les taches observées sur les diagrammes sont résumées ci-dessous :

Désignation.	Indice affecté.	Intensité.
Équateur : A_1	101 et 10$\bar{1}$	TF
» A_2	002	M
Un arc étendu et à bords flous A'_2.		
Ligne perpendiculaire à l'équateur :		
B_1	Pseudo-période de 5,2 Å	M
B_2	Pseudo-période de 3,5 Å	TF et large
B_3	Pseudo-période de 5,2 Å (2e ordre)	*f*

Voici les variations, en fonction du taux d'azote, des distances réticulaires d_1 et d_2 correspondant respectivement aux taches A_1 et A_2.

N pour 100.	θ_1.	d_1.	θ_2.	d_2.
10,54	6°27′	6,84	faible	
11,46	6°22′	6,93	11°4′	4,0 Å
12,30	6°14′	7,08	»	»
12,66	6°11′	7,13	»	»
12,90	6°10′	7,15	»	»

LITHOLOGIE. — *L'origine des schistes cristallins de la Kabylie de Collo (Département de Constantine, Algérie).* Note [1] de M. **Marcel Roubault.**

Les schistes cristallins de la Kabylie de Collo comprennent des formations nettement schisteuses (schistes satinés, micaschistes), des formations gneissiques (gneiss à biotite, gneiss granulitique, gneiss amphibolique) et des roches plus basiques (amphibolites); enfin j'ai observé quelques bancs de cipolins.

L'étude micrographique et chimique de ces roches conduit à des conclusions intéressantes qui permettent de préciser leur origine.

1° *Composition minéralogique et structure.* — Les silicates d'alumine (andalousite, sillimanite, cordiérite, disthène) et le grenat almandin sont fréquents dans les schistes satinés et les micaschistes.

Il y a une corrélation étroite entre la texture gneissique des gneiss et

(1) Séance du 26 décembre 1934.

gneiss granulitiques et la présence de minéraux brisés; on n'observe jamais de roche à minéraux alignés non broyés (observation portant sur plus de 100 plaques minces). De plus, au milieu d'un massif important de ces roches (Forêt de Demnia) j'ai trouvé un îlot à texture granitique de composition minéralogique identique aux gneiss voisins. Il y a passage progressif entre ce noyau de granite et granulite et les gneiss et gneiss granulitiques.

Enfin, la présence presque constante de quartz et de micas en inclusion dans les plages feldspathiques non brisées des gneiss et gneiss granulitiques montre l'existence d'un ordre de cristallisation régulier, contrairement à ce que l'on observe ordinairement dans les roches métamorphiques grenues.

2° *Composition chimique.* — Vingt échantillons ont été analysés. Les chiffres obtenus ont été interprétés soit à l'aide des paramètres de l'École américaine, soit à l'aide des paramètres S, Al, F d'Osann.

Les paramètres sont les suivants :

Micaschiste à muscovite presque exclusive	I′.5.1.2
Micaschiste à grenat	I(II).3.2.(2)3
Micaschiste à plagioclases	I.(3)4.(1)2.3′
Gneiss granulitiques	I.4.1′.′4; I.(3)4.1.′4; I.(3)4.1′.4; I.′4.1′.3(4); I.(3)4.1(2).′4; I.′4.1.2; I.3′.1.2′; I.3′.1.3; I.4.1′.3′
Gneiss à biotite	I(II).4.(2)3.4; I.4.2.3
Gneiss à deux micas	I′.4.2.3; I′.4.2.3′
Gneiss à grenat	I′.4.2.3′–3(4).; I(II).4.(2)3.3(4)
Amphibolite feldspathique	III.5.4.1′
Amphibolite feldspathique à épidote et zoïsite	II.5.5.2

Les paramètres du micaschiste à grenat, du micaschiste à plagioclases ainsi que ceux de tous les gneiss sont indiscutablement des paramètres de roches éruptives acides; dans le répertoire de Washington [1] j'ai trouvé de nombreuses analyses de granite, microgranite, rhyolite, etc., tout à fait identiques. Par contre, il n'existe pas de roches éruptives admettant comme paramètres les valeurs I′.5.1.2 (micaschiste à muscovite

(1) *Chemical analysis of Rocks* (*U. S. Geol. Surv., Prof. pap.*, 99, 1917).

presque exclusive), III.5.4.1′ (amphibolite feldspathique) et II.5.5.2 (amphibolite feldspathique à épidote et zoïsite).

L'établissement du diagramme triangulaire SAlF d'Osann confirme les résultats précédents en plaçant les points correspondant aux gneiss dans l'aire des roches *ortho*, ou très près de la limite de cette aire, et les points correspondant aux amphibolites et au micaschiste à muscovite presque exclusive dans l'aire des roches *para*.

En résumé, on peut conclure que les gneiss (à biotite, granulitique et à amphibole) de la Kabylie de Collo sont *des roches de profondeur écrasées*: ils ont en effet tous les caractères chimiques et minéralogiques de granites ou de granulites et, de plus, leur texture gneissique est fonction du broyage de leurs éléments. Les amphibolites et la majeure partie des micaschistes résultent par contre de la transformation de sédiments et ont une origine *para* (excès d'alumine ou de chaux). Il n'y a, pour ces dernières roches, aucune relation entre le broyage et la texture; j'ai observé maintes fois des textures granoblastique ou lépidoblastique schisteuses avec des cristaux exempts de toute déformation mécanique. En outre, la présence de quelques bancs de cipolins intercalés est également un argument en faveur de cette origine *para*.

Je crois donc pouvoir écrire que le complexe des schistes cristallins de la Kabylie de Collo résulte de la transformation par des actions orogéniques puissantes — sans doute forces tangentielles — d'un grand massif de granite et de granulite entourés de sédiments schisteux métamorphisés (¹). Ces conclusions devront probablement être étendues vers l'Ouest et vers le Sud au reste de la Petite Kabylie et vers l'Est au Massif de l'Edough.

LITHOLOGIE. — *Sur l'étude de l'élasticité des roches par la méthode de restitution.* Note (²) de Mlle J. **Roess**, présentée par M. Ch. Maurain.

Le coefficient de restitution ε d'une roche s'obtient par l'observation des rebondissements d'une bille d'acier sur une face polie de la roche (³). Soient H

(¹) Certains blocs de schistes à andalousite et disthène sont indiscutablement des vestiges d'une auréole de métamorphisme granitique (type Pyrénées) aujourd'hui complètement dissociée.

(²) Séance du 26 décembre 1934.

(³) E. Oddone, *Annali dell'Uff. Centrale Meteorologico e Geodinamico Italiano*, **33**, 1911, parte I, n° 3, p. 19.

la hauteur initiale de laquelle tombe la bille, h celle à laquelle elle remonte après un rebondissement. Soient v la vitesse qu'elle possède lorsqu'elle heurte la surface, v' (dirigée en sens inverse) celle avec laquelle elle quitte ce plan

$$v' = -\varepsilon v,$$

d'où

$$\varepsilon = -\frac{v'}{v} = -\sqrt{\frac{2gh}{2gH}} = -\sqrt{\frac{h}{H}};$$

de là le procédé de mesure de ε.

Ce coefficient est évidemment complexe, car il fait intervenir l'élasticité de la bille en même temps que celle de la roche. Mais si, au cours des mesures, on se sert de billes du même acier, les chiffres obtenus pour les divers échantillons de roches sont comparables et permettent d'en faire un classement rapide.

Après avoir mesuré ce coefficient ε pour un certain nombre de roches des Vosges, ainsi que le module d'Young E correspondant, je me suis proposé de rechercher comment se comporte la bille au cours des rebondissements suivant le premier. Si on la fait tomber successivement sur deux blocs de roches de nature différente d'une hauteur d'environ 50^{cm}, par exemple, sur du marbre blanc d'Italie et sur la roche qu'on désigne dans l'industrie des matériaux sous le nom de Trapp, on constate que la bille ne rebondit que 3 ou 4 fois sur le premier et plus de 100 fois sur le second. La méthode directe visuelle ne permet de mesurer d'une façon suffisamment précise que les premiers rebondissements, les derniers se suivent trop rapidement et il arrive même un moment où l'on ne peut plus les séparer.

Une méthode d'inscription pouvait seule permettre de suivre le mouvement jusqu'à l'arrêt total de la bille sur la surface polie de la roche. J'ai donc eu recours à la méthode photographique. Après de nombreux essais, relatifs à l'éclairage de la bille et au mode de déplacement de la plaque sensible, je me suis arrêtée au dispositif suivant. J'ai utilisé le chariot, qui se déplace le long d'une vis sans fin, de l'inscripteur universel Boulitte que possède l'Institut. J'y ai fait installer un plateau très stable percé de plusieurs trous permettant de fixer solidement l'appareil photographique sur ce plateau et d'en régler la distance à la roche. Il est dès lors très facile, en combinant les différentes poulies qui servent au changement des vitesses, de communiquer à la plaque sensible des vitesses de translation variables. La roche et la bille sont très fortement éclairées par un arc. Des

écrans convenablement placés et des étoffes noires mates suppriment la lumière diffuse et les réflexions sur toutes les parties métalliques.

Par suite du déplacement de l'appareil photographique, la plaque sensible inscrit une série de courbes dont les maximums correspondent aux points les plus élevés atteints par la bille. Bien que ces courbes dussent se raccorder exactement sur le plan de la roche au point où se produit le rebondissement, on constate qu'en fait le raccord se fait un peu au-dessus de ce plan. La cause en est que ce qu'on inscrit, c'est non pas l'image de la bille elle-même, mais celle de l'arc électrique fournie par la surface de la bille qui joue ici le rôle de miroir sphérique convexe. Ce point change de place suivant la hauteur de la bille par rapport à l'arc. Il en résulte une complication pour la mesure exacte des hauteurs, que j'ai pu vaincre en employant une échelle de comparaison formée de billes identiques placées à différentes hauteurs. Une première est placée de telle sorte que si l'échelle repose sur la roche, elle lui soit tangente. Elle fournit ainsi la ligne de base de la courbe. Quand la plaque photographique se déplace devant cette échelle, les points lumineux correspondant aux différentes billes inscrivent des lignes droites, dont l'écart varie légèrement avec la hauteur mais qui permettent une interpolation facile. Cependant il y a lieu de tenir compte du fait que la bille, au cours de ses rebondissements successifs et malgré un réglage minutieux subit sur la roche un déplacement dont le sens et la grandeur sont faciles à évaluer si l'on compare la position de la base de la courbe à celle de la ligne de base fournie par la bille inférieure de l'échelle de comparaison.

GÉOLOGIE. — *Sur les terrains anciens du Gabon.* Note de M. **Boris Choubert.**

Chargé en 1933-1934 d'une mission géologique en Afrique Équatoriale Française, j'ai parcouru la région comprise entre la frontière du Cameroun au Nord, Ouesso à l'Est et Franceville au Sud. La partie centrale de ce pays est occupée par une large bande granito-gneissique, bordée à l'Est et à l'Ouest par des terrains sédimentaires anciens. Les bassins dans lesquels ces derniers se sont déposés communiquaient jadis par la dépression empruntée aujourd'hui par l'Ogooué. Cette dépression sépare la zone granito-gneissique en deux parties : au Nord le massif du Gabon septentrional; au Sud celui du Chaillu. Les terrains sédimentaires anciens

plongent à l'Est sous les dépôts fluvio-lacustres de la cuvette congolaise et, à l'Ouest, sous les terrains marins secondaires et tertiaires de la zone côtière.

Le socle ancien du territoire parcouru est composé principalement par des gneiss et des granites, souvent orientés (NE-SW), traversés par un cortège de roches éruptives. Associé à cet ensemble j'ai observé des terrains métamorphiques, formant une bande orientée sensiblement E-W à travers le Gabon septentrional. Ces terrains sont caractérisés par des roches riches en amphibole; ils sont accompagnés de massifs gabbro-dioritiques. Le même complexe parait exister en Guinée Espagnole, au sud du Rio Benito.

Le long du cours moyen de l'Ogooué, les terrains anciens métamorphiques sont représentés par une puissante série de micaschistes, injectés de pegmatite, et par des grès quartziteux micacés. Sur l'Ogooué, leur contact avec les gneiss n'est pas visible; par contre, en allant de Sindara vers le Sud-Est, j'ai trouvé successivement des granites, puis des gneiss souvent amphiboliques et enfin les mêmes micaschistes, sans remarquer la moindre discontinuité entre ces terrains. Il semble donc que ces micaschistes représentent la partie supérieure du complexe métamorphique ancien, le métamorphisme décroissant vers le haut.

Les terrains sédimentaires (formation de l'Ogooué) sont composés de deux séries superposées, qui n'ont jusqu'ici livré aucun reste fossile : la série de Lastoursville, inférieure; la série de Franceville, supérieure. La première est caractérisée par un horizon très constant de schistes charbonneux et de roches calcédonieuses noires. En bordure des Monts de Cristal, à N'Djolé et presque tout le long de la dépression de l'Ogooué, elle est schisteuse et assez puissante. Vers le nord et vers le sud du fleuve, elle s'enrichit fortement en grès et son épaisseur n'est plus ici que de 200^{m} à peine.

Dans la partie orientale du Gabon, la série de Lastoursville est surmontée par des grès feldspathiques, des psammites et des schistes argileux, caractérisés par une couleur rouge persistante (série de Franceville). Aux abords sud du Massif du Chaillu, elle semble être constituée uniquement de psammites argileux rouges qui seraient transgressifs sur le socle ancien.

La structure tectonique de ces deux ensembles est très variable. Dans la Noya, les plis sont dirigés NW et déversés vers le NE. Les efforts orogéniques ont été surtout sensibles aux environs de N'Djolé. Mais ici la direction des plis devient subméridienne avec un déversement est.

Vers l'Est on passe à une zone de transition : le soubassement ancien

rigide est disloqué en écailles imbriquées, qui ont pincé des paquets de la couverture sédimentaire ancienne. Des brèches tectoniques, observées jusqu'au delà de Kankan, démontrent que cette couverture a subi de nombreux décollements, sensibles surtout à la base. Malgré cela, à partir de Booué, la série garde une allure assez tranquille. A Lastoursville il n'y a plus de décollements : le contact avec le soubassement granitique est bien visible au bord du fleuve et il est tout à fait normal. Jusqu'au confluent avec la Sébé, les terrains ne sont que faiblement ondulés. A partir du confluent et jusqu'au delà de Franceville, la série de Lastoursville est à nouveau plissée. Mais, à côté de parties redressées, d'autres ont conservé leur allure subhorizontale. De nombreux filons de dolérite y ont été observés.

Le contact n'est pas visible entre les séries de Lastoursville et de Franceville. En plusieurs endroits pourtant, à côté des terrains de la première, fortement disloqués, ceux de la seconde n'ont que des pendages relativement faibles. D'autre part, la direction des plis de la série de Lastoursville est SE-NW, avec tendance à devenir subméridienne dans les endroits redressés, tandis que les plis de la série supérieure sont généralement orientés ESE-WNW.

On peut en tirer la conclusion que les deux séries sont séparées par une discordance. En outre, aucun pointement de dolérite n'a été observé dans la série de Franceville.

Dans le nord-est de la zone parcourue, j'ai rencontré une série gréseuse, transgressive tantôt sur les granites, tantôt sur les terrains de la série de Lastoursville. Elle se termine vers l'Ouest par une haute falaise, due à une cassure très importante, de direction subméridienne (chaîne des Monts Gréseux). Ces grès sont inclinés vers l'Est (en moyenne 25°).

Dans la Moyenne-Lengoué, les mêmes grès reposent sur des schistes gréseux psammitiques, roses et verdâtres. Dans la région de Pangala, on retrouve ces grès qui, outre leur pendage habituel, sont affectés par des plis Nord 50-60° Est.

L'existence, au-dessous de cette série gréseuse, de schistes psammitiques (Lengoué) fait supposer qu'elle représente la partie supérieure du complexe schisto-psammitique de Franceville, qui serait ainsi composé d'une partie argileuse vers le bas et d'une autre, gréseuse, vers le haut. Les psammites argileux rouges de Kimboto et de Mayama représenteraient alors la partie inférieure des grès de Pangala de M. V. Babet [1].

---

[1] *Observations géologiques dans la partie méridionale de l'A. E. F.*, Paris, 1932.

On est ainsi amené à mettre en parallèle la série de Franceville et les grès supérieurs d'une part, avec la série schisto-gréseuse du Bassin du Niari et du Bas-Congo d'autre part. La série de Lastoursville peut être considérée comme l'équivalent de la série quartzo-schisteuse de M. Babet. La série schisto-calcaire semble absente dans le nord de la colonie.

GÉOLOGIE. — *Au sujet des grandes Lépidocyclines de l'Éocène des Beni-Afeur* (S. de Taher, département de Constantine). Note de MM. **France Ehrmann** et **Jacques Flandrin**, présentée par M. H. Douvillé.

L'un de nous (F. E.), en collaboration avec M. J. Savornin ([1]), puis seul ([2]), signalait l'existence de grandes Lépidocyclines à la base des dépôts numidiens de Taher, au sud de Djidjelli.

M. H. Douvillé et Mme Sylvain-David, à l'examen desquels les échantillons récoltés à cette époque avaient été soumis, y avaient reconnu *Nephrolepidina marginata* Michl. et *Eulepidina dilatata* Michl.

La présence de ces Foraminifères, caractéristiques de l'Oligocène supérieur et même du Miocène inférieur, à la base de terrains attribués à l'Éocène supérieur par tous les géologues algériens, posait un problème qui pouvait se résoudre soit par le rajeunissement du Numidien, soit par le recul dans le temps de l'apparition des Lépidocyclines.

Afin de choisir l'une ou l'autre de ces deux solutions, nous avons effectué en juin 1934 une tournée au cours de laquelle nous avons pu relever la coupe suivante.

Au-dessus du Primaire viennent :

I. *Des calcaires zoogènes débutant par place par un conglomérat de transgression.* — Les bancs de base sont ordinairement riches en *Lithotamnium* et chargés de grains de quartz. Les bancs supérieurs un peu plus marneux sont pétris de Foraminifères : *Nephrolepidina præmarginata* R. D., *N. simplex* R. D., *N. Tournoueri* L. et R. D., *N. inflata* I. Provale, *Eulepidina dilatata* Michl., *Eulep.* cf. *formosoïdes* H. D., *Operculina complanata* Defr., *Heterostegina* sp., *Spiroclypeus granulosus* Boussac, *Pulvinulina* sp.

Ces calcaires, profondément ravinés par les dépôts qui les surmontent, constituent une série de lentilles conservées entre le Primaire et le Numidien.

II. *Conglomérats numidiens, composés de galets provenant du Primaire et des*

([1]) F. Ehrmann et J. Savernin, *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 338).

([2]) F. Ehrmann, *B. S. Carte géol. Algérie*, 2e série, II, 1924, p. 135-136, 177 à 181.

calcaires sous-jacents, puissants de 20 *à* 30^{m}. — A environ 4^{m} au-dessus de la base, s'intercale un niveau très constant de grès fins et de marnes sableuses, épais d'environ 10^{m}. Nous y avons trouvé : *Nephrolepidina marginata* Michl., *Eulepidina dilatata* Michl., *Eulep.* cf. *levis* H. D., *Operculina complanata* Defr.

III. Marnes argileuses à niveaux de grès quartziteux et petits bancs calcaires, les uns sublithographiques à Fucoïdes, les autres bréchoïdes à Foraminifères : *Nummulites* cf. *Lucasi* (A.) d'Arch., *N. incrassatus* (A et B) de la H., *N. helveticus* Kaufm., *N. Fabianii* Prever; *Assilina mamillata* d'Arch.; *Discocyclina Pratti* Mich., *Disc.* cf. *Roberti* H. D.

IV. Couronnant la série viennent les « Grès de Numidie » dans lesquels s'intercalent vers le Sud de nombreux bancs de conglomérats.

Nous avons cherché si des phénomènes tectoniques ne permettaient pas d'interpréter cette succession suivant les hypothèses classiques concernant la répartition des Nummulites, Assilines, Orthophragmines et Lépidocyclines.

Nous avons dû renoncer à une telle explication. Le Nummulitique de Taher est conservé dans un bassin parfaitement tranquille, à peine plissé, qui s'appuie sur le massif primaire des Beni-Afeur. De plus, il serait difficile de concevoir des nappes ou écailles dont la surface de base serait toujours constituée par un conglomérat de transgression.

L'hypothèse d'un bouleversement tectonique étant écartée, il est possible, soit d'attribuer un âge oligocène à la série de Taher en admettant la persistance des Nummulites, Assilines et Orthophragmines du niveau III dans l'Oligocène, soit d'attribuer à l'Éocène les différents niveaux représentés dans notre coupe en admettant l'existence des Lépidocyclines à cette époque.

Théoriquement la première hypothèse paraît plus satisfaisante. Il nous est cependant impossible de l'admettre dans le cas qui nous intéresse.

Le Numidien de Taher est trop dépendant de celui de toute la Kabylie, par son faciès, sa situation, l'existence de niveaux à petites Nummulites, Assilines et Orthophragmines, pour pouvoir en être séparé. Si on lui attribuait un âge oligocène, il faudrait rajeunir tout le Numidien de Kabylie et même celui de toute l'Algérie. Trop d'arguments, impossibles à développer ici, s'opposent à cette hypothèse.

Dans ces conditions, il convient d'admettre l'existence des Lépidocyclines dès l'Éocène.

La faune du niveau III étant bien caractéristique, pour l'Algérie, du sommet de l'Éocène supérieur, il est possible de ranger les conglomérats Numidiens dans le Priabonien.

Plus délicate est l'attribution d'un âge aux calcaires du niveau I. Étant donné leur faciès, étant donné surtout que ces calcaires sont entièrement ravinés par les conglomérats Numidiens, nous serions tentés de les ranger à la partie supérieure de l'Éocène moyen. En l'absence d'arguments paléontologiques nous ne pouvons émettre cette opinion que sous forme d'hypothèse. Il convient de rappeler à ce sujet que des faits semblables ont été signalés en Sicile et dans l'Italie du Sud par M. Checchia-Rispoli et l'École de Palerme.

Quoi qu'il en soit, les faits observés dans la région de Taher permettent de conclure que, tout au moins en Algérie, les Lépidocyclines existeraient dès l'Éocène supérieur et même peut-être dès l'Éocène moyen.

Ces Lépidocyclines, présentant par leur taille des caractères très évolués (certaines *Eulep. dilatata* dépassent 3^{cm} dans le niveau I et 5^{cm} dans le niveau III), il paraît nécessaire de rechercher l'origine de ce groupe dans des terrains encore plus anciens.

GÉOLOGIE. — *Sur la présence du Lias à Rhynchonellina dans le Rif espagnol.* Note [1] de MM. **Paul Fallot** et **Gonzague Dubar**, présentée par M. Ch. Jacob.

La chaîne calcaire du Rif espagnol, si pauvre en niveaux fossilifères, offre toutefois divers gisements de Brachiopodes silicifiés, souvent écrasés. Minutieusement étudiés au Laboratoire de Géologie de l'Université libre de Lille, ces organismes se sont trouvés appartenir au genre *Rhynchonellina*.

D'observations faites partiellement en commun sur le terrain, il résulte qu'ils apparaissent aussi bien dans la série basale, supposée autochtone, que dans des masses chevauchantes [2].

A. *Série basale.* — Vers Abxtal, au pied nord-est du Dj. Kelti, des calcaires sans doute liasiques affleurent sous le Nummulitique en une série d'ondulations déversées au Nord. Des formations marno-calcaires, à passées détritiques réalisant localement de vrais poudingues, sont en contact avec les calcaires par des failles qui empêchent de certifier qu'elles leur sont subordonnées. Ces marno-calcaires et surtout leurs passées détritiques sont pétris de Brachiopodes, soit à l'Est d'Abxtal (sentier de Xalurad), soit au Nord dans le versant qui s'abaisse vers Imelhia.

---

(1) Séance du 2 janvier 1935.

(2) *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 871 (voir schéma p. 872).

On note là : *Rhynchonellina bilobata* Gem., *Rh.* cf. *Geyeri* Bittn., quelques individus de *Rh. Hoffmanni* Boeck. et de *Rh. Brusinai* Eichend.

A 20^{km} au Sud-Est, les escarpements entre Isilane et l'O. Farda montrent à nouveau des assises à Rhynchonellines. Elles sont séparées du puissant complexe dolomitique qui forme la base du Secondaire par des calcaires lités, qu'on peut attribuer en partie au Rhétien, et s'associent de près à des calcaires auxquels un réseau dolomitique mis en relief par la corrosion donne une surface creusée d'alvéoles.

Dans le massif du Dj. Lexchab 10^{km} plus au Sud-Est encore, la coupe du Dj. Taglisa montre ces « calcaires alvéolaires » directement superposés à du Rhétien daté et subordonnés à un niveau réalisant le type du Lias détritique à Rhynchonellines, mais où l'on n'a pas encore trouvé de traces certaines de ce fossile.

B. *Série charriée.* — *a.* L'arête du Dj. Tidufal estformée d'une série dont la base dolomitique repose au Nord-Est, par contact anormal, sur le Flysch nummulitique d'Izurafen. Sur les dolomies viennent des calcaires lités à débris de Bivalves, probablement rhétiens, puis des calcaires en gros bancs. La série est couronnée par des calcaires marneux à passées détritiques, associés à des calcaires massifs à débris de silex, ensemble qui se retrouve en divers points du versant Sud-Ouest de l'arête où il pend au Sud-Ouest. Sa faune comporte *Rh.* cf. *Hoffmanni* Böse, *Rh.* cf. *Fuggeri* Frausche ou *Paronai* Böse.

b. Le massif de Dj. Xauen est formé de très puissantes dolomies (± 1400^{m}) auxquelles fait suite un complexe calcaire. Celui-ci, dans la crête de la cote 1825 dominant la maison de Bu Charta, nous a fourni des conglomérats à *Rhynchonellina*, contre lesquels vient se coller du poudingue lutétien sous un aspect tout à fait semblable. Plus au Sud-Ouest, la couverture calcaire des dolomies comporte dans le Dj. Kelaa des bancs à *Rhynchonellina*, que nous n'avons pas pu retrouver en place, mais dont l'existence est prouvée par les éboulis.

c. Une masse charriée — sans doute fragment de pli couché — constitue l'arête du Dj. Amesif et repose sur cette série du Dj. Xauen, dont elle est séparée par du Flysch nummulitique écrasé.

Elle comporte au contact du Flysch des lumachelles noires à *Rhynchonellina Brusinai* Eichenb. in Böse, puis 8 à 12^{m}. de calcaires cristallins pétris de *Rh. Hoffmanni* Bœck., *Rh.* cf. *Fuggeri* Frausch, *Rh. Geyeri* Bittn., *Rh. bilobata* Gemm. Le Rhétien à *Avicula contorta* termine cette série renversée. Latéralement, mais dans des positions ambiguës, appa-

raissent des calcaires noduleux roses, stériles ici, mais identiques à ceux qui, vers Ben Karritch, contiennent des Ammonites du Sinémurien alpin.

Ainsi les couches à Rhynchonellines connues dans cette chaîne sur un front de 30km et une largeur égale occupent sans doute partout la même position stratigraphique; elles sont certainement plus récentes que le Rhétien, mais l'absence de profil complet ou d'autres éléments fauniques ne permet pas encore de préciser si elles sont hettangiennes, comme il semble, ou du Lias inférieur.

Le genre *Rhynchonellina*, apparu au Trias supérieur dans les calcaires du Dachstein, était connu pour s'être propagé au Lias dans le domaine alpino-dinarique (Hierlatz, Forêt de Bakony, Dalmatie, Tyrol, Alpes lombardes, Sicile du Nord; un seul gisement en Asie Mineure). Il a donc dépassé les étroites limites qu'on lui assignait, atteignant le Rif espagnol et même, au Domérien, la région de Moulay Idriss, d'après les observations de l'un de nous (G. D.).

Alors que les Rhétiens du Rif espagnol et du Pénibétique sont de même type, l'aire de répartition des Rhynchonellines ne semble pas avoir atteint l'Andalousie, fait d'autant plus notable qu'au Lias moyen les zones sub et pénibétique vont être caractérisées par des faciès d'affinités italiennes et siciliennes.

Les gisements de Rhynchonellines sont souvent, tels ceux du Rif, des accumulations de coquilles qui semblent exclure les autres fossiles. Aussi leur âge reste-t-il imprécis; les gîtes de Palerme, les plus proches du Rif, sont compris entre la dolomie triasique et le Lias moyen daté.

Sans préjudice de l'étude paléontologique détaillée qui sera donnée ultérieurement, il importait dès maintenant de relever l'extension de ces formes à l'extrémité de la Méditerranée occidentale et leur abondance dans la dorsale calcaire du Rif. Elles indiquent, à l'aube du Lias, d'étroites relations fauniques et paléogéographiques entre cette chaîne et le sillon nord sicilien et dinarique de la Thétys secondaire.

GÉOLOGIE. — *La transgression nummulitique dans les Alpes de Provence.* Note de M. **Albert-F. de Lapparent**, présentée par M. Ch. Jacob.

Dans la vallée du Var en amont de Puget-Théniers, J. Boussac ([1]) a pu suivre la transgression vers l'Ouest de l'Auversien, puis du Priabonien. Le même auteur (*op. cit.*, Chap. V) a assigné un âge lattorfien au Nummulitique de Castellane. Dans les hautes régions qui séparent Puget-Théniers de Castellane, des synclinaux contenant du Nummulitique se répartissent entre des plis alpins généralement poussés vers le Sud. Le grand synclinal est-ouest, qui s'étend de La Penne jusqu'au Nord de Soleilhas, est à peine interrompu, à Briançonnet, par suite d'un relèvement d'axe; au delà, les affleurements de Teillon et de La Lagne conduisent jusqu'à Castellane. Deux niveaux très constants se retrouvent sur cette longueur de 40^{km} environ : à la base, des calcaires à Nummulites entre La Penne et Briançonnet, sont remplacés ensuite par des grès à Végétaux et Nummulites, que l'on voit passer finalement aux grès de Castellane; au-dessus, un faciès de marnes bleues persiste sur toute cette distance. Or l'étude de la faune de ces niveaux m'a permis de suivre avec une progression et une continuité particulièrement intéressantes la transgression nummulitique.

J'indiquerai ici les points essentiels, de l'Est vers l'Ouest :

1° Au flanc Nord du grand synclinal, tandis qu'à La Penne le calcaire de base contient *Nummulites perforatus* et *N. striatus*, à Saint-Pierre, il renferme seulement *N. striatus*; à La Rochette, *N. Garnieri* est abondante dès la base, et *N. striatus* se fait plus rare. Ainsi, comme dans la vallée du Var, le Priabonien succède à l'Auversien.

2° Au flanc Sud, au Pont des Miolans, la barre calcaire contenant à la base *N. striatus*, et au sommet *N. Garnieri*, serait du Priabonien inférieur; les marnes bleues à *N. Garnieri*, *N. Fabianii*, *Orthophragmina*, *Serpula spirulea*, représenteraient le Priabonien supérieur. Ici, à $3^{km},5$ au Sud de La Penne, on trouve déjà le Priabonien à la base.

3° A Amirat, *N. striatus* a disparu; dès la base, les calcaires sont pétris de *N. Garnieri*, et les marnes renferment *N. Garnieri*, *N. Fabianii*, *Orthophragnima*, *Crassatella Doncieuxi*, etc. Enfin, juste avant Briançonnet, le niveau inférieur, de plus en plus gréseux, contenant dès la base *N. Garnieri* et *N. Fabianii*, est encore priabonien.

4° Au delà de Briançonnet, dans les grès de base on trouve seulement *N. incras-*

([1]) *Études stratig. sur le Nummulitique alpin* (*Mém. Carte géol. de la France*, 1912, p. 95-98).

satus; dans les marnes bleues, les Orthophragmines ont disparu; par contre on y voit apparaître une nouvelle faune de Mollusques. Un point très fossilifère au nord de Soleilhas m'a fourni : *Cardita Astieri, Thracia Canavarii, Glycymeris Heberti, Gl. indigena, Dentalium hœringense, Voluta Rathieri, Pleurotoma Lugeoni, Pl. Kiliani*, etc. L'analogie avec les gisements de Castellane et Taulanne est frappante, tandis que la différence avec la faune des marnes bleues d'Amirat et du Pont des Miolans n'est pas moins évidente.

5° A 1^{km},5 au Nord de ce gisement, près du col 1390, un calcaire pétris de *N. Fabianii* est priabonien. Au Sud au contraire, l'affleurement de Soleilhas, constitué par des grès et marnes à *N. incrassatus, Lima* cf. *tirolensis, Ostrea gigantica, Cardita Astieri*, etc., est lattorfien.

6° Sur le flanc occidental de la Montagne de Teillon, les marnes bleues contiennent la faune de 4°. Elles reposent, non pas sur les marnes noires du Cénomanien, comme l'indique la carte géologique au 80 000e, mais, par l'intermédiaire de bancs gréseux, sur des marnes bleues à Cérithes. Un certain nombre d'exemplaires, mieux conservés que ceux de Brayals, près Castellane, étudiés par J. Boussac (*op. cit.*, p, 161), m'ont permis d'y reconnaître *Cerithium Vivarii* Oppenh. typique, et *C. plicatum* Brug. mut. *Galeottii* Nyst; ces deux formes oligocènes, seules présentes ici, se distinguent bien de leurs mutations priaboniennes que l'on trouve à Castéou d'Infer et à Branchaï.

7° A La Lagne, enfin, existe un lambeau de grès à *N. incrassatus.*

Ces faits conduisent aux conclusions suivantes :

L'Auversien à *N. perforatus* et *N. striatus* atteint, vers l'Ouest, La Penne et Entrevaux; le Priabonien inférieur ou Bartonien, à *N. striatus* et *N. Garnieri*, disparaît avant Amirat; la limite occidentale du Priabonien supérieur ou Ludien, à *N. Garnieri* et *N. Fabianii*, est indiquée par les affleurements de Briançonnet, du col 1390, et d'Allons. Au delà, s'étend le Lattorfien à *N. incrassatus.* On pourrait peut-être contester la valeur stratigraphique de certaines de ces Nummulites, si elles se rencontraient simplement « en nid », en des points éloignés, et seulement dans des faciès différents; mais ici nous avons pu suivre de proche en proche la disparition successive de *N. perforatus*, puis de *N. striatus*, puis des espèces essentiellement priaboniennes, *N. Garnieri* et *N. Fabianii*, alors que nous les trouvions présentes indifféremment dans les calcaires, dans les grès, et dans les marnes. En même temps, nous avons assisté à la disparition des Orthophragmines dans les marnes bleues, *le faciès demeurant constant*, au moment où une nouvelle faune de Mollusques, à caractère oligocène, y faisait son apparition.

La mer lattorfienne s'arrêtait contre les crêtes émergées de Teillon, Destourbes, Pré-Chauvin. Au Sud de ces montagnes, en effet, on trouve seulement le Lutétien lacustre, de telle façon que le Nummulitique alpin,

marin, et l'Éocène provençal, lacustre, semblent s'exclure dans toute cette région.

Le fait nouveau que, dans le synclinorium de l'Estéron, la mer s'est avancée vers le Sud en même temps que vers l'Ouest, m'amène à modifier partiellement, pour cette région, les reconstitutions paléogéographiques de J. Boussac (*op. cit.*, pl. XII, XVI et XVIII). L'ensemble du Cheiron, en effet, quelle que soit par ailleurs sa structure, a dû rester émergé pendant tout le Nummulitique. La mer contournait ce massif à l'Est et au Sud, par Roquestéron, Gilette, Vence, Saint-Vallier. La présence du Lutétien et de l'Oligocène lacustres à La Roque-Esclapon nous indique, d'autre part, que le golfe de Saint-Vallier se fermait à l'Ouest vers la vallée de la Siagne, et ne communiquait point par là avec le golfe de Castellane ouvert au Nord-Est.

GÉOLOGIE. — *Sur la découverte des couches à* Cardita Beaumonti *au Gabon* (*Afrique équatoriale française*). Note de M. **Daniel Schneegans**, présentée par M. Ch. Jacob.

Au Nord de l'embouchure de la lagune d'Iguéla, la côte est constituée par des couches silicifiées, objet d'une étude pétrographique de M. R. Furon (1). L'âge de ces terrains est encore douteux. Cependant MM. Haas et Emelianoff ont observé des phénomènes de silicification tout à fait analogues dans les assises terminales de la série de Pointe Komandji, qui, elle, est nettement datée du Santonien inférieur par de belles faunes d'Inocérames et par des *Mortoniceras* du groupe de *M. texanum*. Nous pouvons donc admettre que les couches silicifiées affleurant entre les lagunes de Fernan Vaz et d'Iguéla représentent un des termes supérieurs du Santonien. Le Campanien est inconnu jusqu'à présent parmi les sédiments du Gabon, tandis qu'il est bien représenté dans le Bassin du Moyen-Congo. Peut-être, au Gabon, y a-il eu une émersion durant laquelle se sont élaborés les gels de silice imprégnant les assises santoniennes. Au-dessus de ces dernières, M. Emelianoff a observé des grès grossiers à éléments siliceux roulés et à ciment calcaire, dans lesquels, à l'embouchure de la lagune d'Iguéla, il a trouvé des fossiles assez mal

(1) *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5e série, **2**, v-vii, 1932, p. 505.

conservés, parmi lesquels cependant j'ai pu reconnaître plusieurs formes du groupe de *Cardita Beaumonti* d'Arch. (détermination vérifiée par M. Douvillé). Partout où on les rencontre, celles-ci caractérisent la partie terminale du Crétacé (Maestrichtien et Danien). L'affleurement fossilifère présente une épaisseur visible de 4^{m}. Les calcaires crayeux à débris roulés de Gastéropodes et de Lamelli-branches, trouvés par M. Emelianoff au débarcadère de Coga sur la rive nord-est de la lagune d'Iguéla, sont probablement supérieurs à ces grès à *Cardita*. Ils ont fourni un fragment de moule externe d'une Cardite à côtes tripartites. La liaison avec le complexe marno-sableux du bassin du Rembo N'Komi, probablement d'âge tertiaire, est par contre entièrement inconnue.

Jusqu'à présent les couches à *Cardita Beaumonti*, connues en Angola, au Cameroun et en Nigéria, n'avaient pas été signalées au Gabon. M. L. Riedel (²) a décrit *Cardita Beaumonti* parmi les matériaux du Cameroun recueillis par Guillemain en aval de Balangui, sur les bords du fleuve Moungo. Le complexe sénonien, qui a livré cette espèce et dans lequel on n'a jusqu'à présent pas réussi à établir des coupures stratigraphiques, supporte des tufs basaltiques contenant des restes de plantes dicotylédones, eux-mêmes recouverts par une coulée de laves basaltiques. Ainsi une rupture de sédimentation s'est produite là, après le Crétacé supérieur, rupture marquée par une émersion et par le déclenchement d'une activité volcanique

Dans le Sud-Est de la Nigéria, les sédiments contenant, à Enugou, *Cardita Beaumonti* (²) représentent un épisode marin de courte durée au milieu d'une sédimentation essentiellement deltaïque. Le groupe des « Upper shales », qui marque d'après les géologues anglais le passage du Crétacé à l'Éocène, contient en effet des argiles sableuses avec des niveaux à plantes, des calcaires d'eau douce et des lignites.

Rien ne prouve qu'il y a eu communication au Maestrichtien et au Danien entre le bras de mer qui baignait le Nord-Ouest de la Nigeria, le Soudan ainsi que le Sud du territoire du Niger et l'océan Atlantique. Tout au contraire, ces deux aires marines ont dû être séparées par une

---

(¹) *Beitr. z. geol. Erforschung der deutschen Schutzgebiete.* 16, 1932, p. 47.

(²) A. D. N. Bain, *Geol. Survey of Nigeria.*, *Bull.* n° 6, 1924. *Appendice* 1 by R. Bullen Newton, p. 64.

terre émergée soumise à une dénudation active. Au Nord de la Nigéria, à savoir au Soudan et dans le territoire du Niger, le régime marin est continu du Crétacé à l'Éocène et n'est guère troublé par la régression danienne, tandis que sur la côte atlantique le passage entre ces deux étages est marqué par une tendance générale à l'émersion du bloc africain continental.

TECTONIQUE. — *La structure des monts et la position tectonique des bauxites aux flancs du Parnasse (Grèce).* Note de **M. Jacques de Lapparent**, présentée par M. L. Cayeux.

Les terrains parmi lesquels on voit, en Grèce, les bauxites comportent, dans la région du Parnasse : au mur du minerai, des calcaires jurassiques, parfois surmontés d'un manteau d'Urgonien, superposés à des dolomies; au toit, des calcaires sénoniens à Hippurites qui supportent des calcaires à Rosalines d'âge maestrichtien. Au-dessus des calcaires à Rosalines, se tient la masse des schistes rouges d'âge danien qui passent aux grès verdâtres du flysch éocène [1].

La plasticité relative des schistes rouges et du flysch s'opposant à la dureté des masses calcaires a commandé l'allure tectonique de la région. Les schistes rouges et le flysch sont pincés en synclinaux restant, tectoniquement, *en arrière*, tandis que les masses calcaires, s'avançant en anticlinaux, les chevauchent. Des entités structurales ont pris naissance, qui donnent au paysage son caractère actuel et qui tirent leur importance de la célébrité des lieux où on les peut observer.

1. *Le synclinal couché du Col de Gravia.* — Sur la route d'Amphissa à Gravia, on rencontre, en montant au Col de Gravia et en en descendant, l'affleurement des terrains d'un grand pli couché synclinal à noyau de schistes rouges qui pend au Nord-Est et dont le flanc inverse, renversé, monte au Sud-Ouest, sous un angle de 30° environ, au-dessus de Segditsa, village des contreforts du Khiona.

La masse des calcaires qui tiennent les bauxites de Variani s'avance en anticlinal sur ce pli, mais elle est elle-même située sous des schistes rouges qui portent à leur tour des calcaires plus anciens; de sorte qu'en ces prémonts à l'ouest des sommets du Parnasse on enregistre l'existence d'une

---

(1) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1162 et 1620.

surface supérieure de *thrust* sous laquelle des synclinaux et des anticlinaux ont joué l'un contre l'autre.

C'est dans la zone tectonique du flanc normal du synclinal de Gravia que se placent les gîtes de bauxite de Rothia.

2. *Le renversement de Delphes.* — Nous relions à la zone de Rothia les gîtes de Koutzourou et de Kofinas, mais nous faisons aussi dépendre de la même zone les gîtes d'Haghia Anna dans la vallée de Kolovates qui cependant se relient eux-mêmes aux gîtes de Variani. C'est que, dans la vallée de Kolovates, le synclinal du Col de Gravia s'est éteint et que, seul subsiste le recouvrement dû au *thrust* supérieur. Mais dans la vallée de Kastri-Delphes-Arakhova, au Sud-Est, un nouveau synclinal couché jusqu'au déversement fait le relais, au même horizon tectonique, du synclinal de Gravia.

Effectivement, à Delphes même on constate, au site célèbre, au pied des Phaedriades, l'inversion des couches qui montre, au-dessus des schistes rouges du fond de la vallée, les calcaires à Rosalines sur lesquels est établi le *temenos* d'Apollon (ils ont servi de substructure aux monuments antiques et constituent les dalles qui, dans les murs de soutènement, forment ce qu'on a nommé l'appareil polygonal à angles mousses). Au-dessus des calcaires à Rosalines on voit les calcaires à Hippurites : le renversement est manifeste. La fontaine Castalie sourd au contact des calcaires et des schistes. Elle donne la preuve de la continuité du recouvrement sous la montagne, vers le Nord.

La vallée de Delphes qui monte vers l'Est est, pour une certaine distance, une fenêtre percée par érosion dans un anticlinal couché qui surmonte le synclinal et dont le front affleure au Sud en couches très redressées.

3. *L'écaille de Desphina.* — Une longue montagne, à profil mou, allongée d'Ouest en Est et dont l'altitude atteint 1276^m, isole la vallée de Kastri-Delphes-Arakhova de la dépression qu'emprunte le chemin muletier qui conduit de Desphina à Distomo.

Desphina est établie au pied d'une colline de Crétacé supérieur sur laquelle est plaquée une écaille de dolomie jurassique plongeant vers le Nord. L'écaille repose sur les schistes rouges, eux-mêmes superposés normalement aux calcaires à Rosalines; elle supporte sur sa pente nord des calcaires jurassiques. La montagne à profil mou nous a paru constituée par les mêmes terrains que ceux sur lesquels repose l'écaille, aussi jugeons-nous de cette dernière comme d'un lambeau, en recouvrement, issu de la surface de *thrust* supérieure du Parnasse.

Dans le pays au Sud gisent des bauxites dont les couches sont parfois renversées (Prosorema). Elles sont de la zone tectonique de Rothia, dans une masse de terrains autochtones très plissés. Mais il n'y a pas de bauxites sur le Jurassique de l'écaille de Desphina; ce qui devrait être si l'on voulait imaginer l'enracinement de celle-ci, l'érosion n'ayant pas dû en ce cas supprimer leur niveau.

On trouve vite à l'Est la limite de l'écaille de Desphina; mais, quand on chemine vers Distomo et que l'on atteint, après le monastère d'Haghios Joannis, le col de Platyforias on voit les schistes rouges surmontant les calcaires à Rosalines et surmontés par eux affirmer un synclinal à flanc renversé, de pendage nord, que vient recouvrir la dolomie jurassique; et c'est dans la masse dolomitique que l'on descend vers Distomo.

Nous ne savons pas quel rapport tectonique existe entre le recouvrement de Platyforias et l'écaille de Desphina. Et d'ailleurs, quand, plus à l'Est, on suit la route de Distomo à Levadia et que l'on se trouve, avant d'atteindre le col, dans le flysch éocène, on voit sur ce flysch un lambeau de dolomie supportant un conglomérat crétacé. C'est la dernière des écailles qu'on puisse rattacher au Parnasse mais sans possibilité, encore, de précision sur son horizon tectonique.

Enfin nous savons par les itinéraires de Renz (1) qu'il existe des bauxites au sommet du Parnasse et que les calcaires qui les comprennent comportent, à leur base, la dolomie. Nous faisons de cet horizon supérieur la zone tectonique dont dépend l'écaille de Desphina et nous interprétons les schistes rouges d'Ano-Agoriani comme le sol sur lequel repose, en recouvrement, la dolomie.

GÉOCHIMIE. — *Sur l'origine de l'hélium des gaz naturels : Relation entre la richesse en hélium et la richesse en lithium de certaines sources hydrominérales chlorurées sodiques.* Note de M. **Adolphe Lepape**, présentée par M. L. Cayeux.

1. Au cours d'un Mémoire inédit (Académie de Médecine, prix Capuron, 1922) nous avons signalé que les gaz spontanés des sources hydrominérales semblent être d'autant plus riches en hélium que les eaux de ces sources sont plus riches en lithium. Nos recherches récentes

(1) *Neues Jahrbuch f. Min. Geol. Pal.*, **43**, 1920, p. 74 et suiv.

(plusieurs effectuées avec le concours de M. Geslin) permettent de préciser cette curieuse relation.

2. Nous avons réuni dans le tableau suivant les sources dont les gaz spontanés sont les plus riches en hélium. La richesse en hélium est définie par le titre (pour 100 en volumes) en hélium de l'azote brut (azote + gaz rares) ([1]), ici très voisin de celui du gaz brut. Nous indiquons, en outre, d'après les analyses (souvent anciennes et plus ou moins précises) ([2]), la radioactivité des gaz (millimicrocuries de radon par litre de gaz, à 0° et 760^{mm}, à l'émergence) ainsi que la richesse de l'eau en chlorure de sodium (grammes par litre) et en lithium (milligrammes par litre).

Station et source.	Eau minérale. NaCl (g/l).	Li (mg/l).	Gaz spontanés. Radon (10^{-9} curie par litre).	N^2 brut (%).	Hélium (%).	Hélium (% N^2 brut).
Santenay (Côte-d'Or), s. Lithium......	5,594	14,4	3,54	96,70	10,16	10,51
» s. Santana......	5,178	15,0	–	98,23	10,31	10,50
» s. Carnot......	5,504	15,3	4,94	96,73	9,97	10,31
» Fontaine Salée..	5,231	14,3	3,36	96,97	8,40	8,66
Maizières (Côte-d'Or), s. n° 3........	–	–	71,3	98,81	8,61	8,71
» s. n° 2........	–	–	66,5	97,38	8,05	8,27
» s. Romaine.....	5,464	24,4	45,3	96,92	7,44	7,68
Pouillenay (Côte-d'Or), s. Champ-Salin.	4,971	–	–	98,45	7,70	7,82
Bourbonne-les-B. (H^{te}-Marne), s. n° 13..	5,203	13,5	88	96,40	4,86	5,05
Moyeuvre (Moselle), s. Pérotin.........	19,041	28,1	2,06	96,16	3,29	3,42
Sierck (Moselle), s. Saint-Jérôme......	7,997	6	–	97,02	3,30	3,40
Saint-Gervais (H^{te}-Savoie), s. sulfureuse.	1,752	8,8	10,6	96,85	2,91	3,00
Dürkheim (Allemagne), Maxquelle.....	12,70	6,47	2,8	65	1,8 ([3])	2,47
Amiens (Somme), forage Causserat.....	13,664	1,26	0,22	95,17	2,35	2,46

3. *a.* On voit que les sources les plus riches en hélium sont les *sources chlorurées sodiques les plus riches en lithium*. Ces eaux ont acquis leur minéralisation dans les marnes et argiles salifères des terrains triasiques (formations lagunaires) ([4]).

b. Il n'existe, pour ces sources, aucune relation entre l'hélium et la

([1]) A. Lepape, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 1643.

([2]) L'abondante bibliographie relative aux multiples données utilisées dans la présente Note sera publiée dans un autre Recueil.

([3]) E. v. Angerer et H. Funk, *Z. phys. Chem.*, 20 B, 1933, p. 368.

([4]) *a.* A la source Gontard-de-Mey, de Saint-Gervais, dépourvue de gaz spontanés (septembre 1925), l'eau est plus riche en Li et He *dissous* (12^{mg},9 Li et 0$^{cm^3}$,223 He par litre) que l'eau de la source sulfureuse (8^{mg},8 Li et 0$^{cm^3}$,195 He par litre).

b. L'origine de l'eau salée du forage d'Amiens (analyse de Mlle Muchemblé, Institut

radioactivité (radon, radium, thorium), d'ailleurs le plus souvent banale.

c. Les autres sources salées triasiques, plus ou moins riches en NaCl, mais moins riches en lithium, sont aussi plus pauvres en hélium (Salies-de-Béarn, Uriage, Brides, Salins-Moutiers, Balaruc, Decize, Niederbronn, etc.) (¹).

d. Les sources chlorurées sodiques issues des terrains tertiaires, quelle que soit leur richesse en lithium ou en radioéléments, sont pauvres en hélium (forage d'Heidelberg, eaux salées pétrolifères de Salsomaggiore et de la région du Caucase) (²).

e. Dans toutes ces sources exceptionnellement riches en hélium, *le lithium est accompagné de rubidium et de cæsium, en proportions également importantes* (³).

f. On doit admettre que les eaux minérales chlorurées sodiques empruntent directement leurs éléments alcalins rares (Li, Rb, Cs) aux marnes et argiles salifères, et non, comme on le suppose habituellement, aux roches granitiques voisines de leur émergence. En effet, de nombreux auteurs (Rithausen, 1867; Truchot, 1874; Hilger, 1875; Dieulafait, 1879; Hartley, 1907; Brun, 1917) ont établi que le lithium est relativement abondant dans les boues des marais salants, les marnes, les argiles et les schistes. D'ailleurs le lithium (0,2 mg/l, Marchand, 1846; 0,1 mg/l, Thomas, 1932; 0,17 mg/l, Tchakirian, communication personnelle, 1934) et le rubidium existent dans l'eau de mer, où la présence du cæsium n'a pas encore été confirmée, mais ne saurait être douteuse.

Pasteur de Lille, 1934) n'est pas connue avec certitude. Rencontrée à la profondeur de 510^{m}, dans le Jurassique, cette source peut fort bien provenir de terrains plus anciens.

(¹) Les sources du Trias vosgien minéralisées dans l'étage inférieur du Muschelkalk (Bourbonne, Moyeuvre, Sierck) sont riches en NaCl; Li et He; celles qui doivent leur minéralisation à l'étage supérieur de ce même terrain (Vittel, Contrexéville) sont très pauvres en NaCl, Li et He (analyses de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie, 1935).

(²) De même, les sources bicarbonatées sodiques d'Auvergne relativement riches en lithium sont pauvres en hélium (Vichy-s.-Chomel : $4^{mg},2$ Li par l; 0,46 pour 100 He dans N^2 brut).

(³) A Bourbonne, Willm (1894) a dosé 9^{mg} de RbCl + CsCl par litre; à Dürkheim, L. Fresenius (1931) a trouvé $1^{mg},1$ Rb et $0^{mg},8$ Cs par litre d'eau. Dans les eaux de Santenay, Maizières, Pouillenay, P. Robin (1933) a caractérisé facilement Rb et Cs sur 2 à 3 litres d'eau. A l'aide d'une méthode spectrographique très sensible, R. Bossuet (1934) n'a pu, au contraire, déceler Cs dans les eaux de Vittel et de Contrexéville.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur la formule de l'indice d'aridité.* Note de M. **Em. de Martonne** et Mme **Fayol**.

Il y a huit ans que l'un de nous [1] a proposé une formule climatologique appelée indice d'aridité, fonction de la température (T) et des précipitations (P) de la forme $I = P : (T + 10)$ pour la moyenne annuelle et $i = 12P : (T + 10)$ pour les moyennes mensuelles.

Cette proposition paraît avoir éveillé l'attention. Des cartes de l'indice d'aridité ont été dressées non seulement pour la France (Mme Fayol), mais pour un grand nombre de pays européens : Allemagne par Reichel, Italie par Mme Fayol, Roumanie par Otetelisanu, Portugal par A. de Carvalho, Espagne par M. Sorre, Suède par A. Walen; et pour divers pays exotiques : Tunisie par Ginestous, Mexique par R. Filati, Argentine et Chili par Em. de Martonne, États-Unis par Mme Fayol. On a signalé des cas où la formule ne rendait pas bien compte de certains contrastes et l'on a proposé d'y apporter certaines modifications. H. Perrin en a exposé une qui permettrait d'étudier spécialement les rapports du climat avec la végétation forestière [2].

Nous avons recherché un perfectionnement de notre formule, qui ne lui enlève pas un de ses principaux avantages, celui de la simplicité, et qui n'y introduise pas la considération de phénomènes mesurés seulement dans un nombre limité de stations météorologiques; et, pour en éprouver la valeur, nous avons dressé autant de cartes de France que de formules.

Le nombre de jours de pluie est susceptible de différencier des climats pour lesquels la première formule proposée (que nous appellerons formule A) donne des valeurs trop rapprochées (par exemple Paris 28, Marseille 24, Alger 27, Jérusalem 25), en introduisant, comme facteur, une fraction J/Jm, dans laquelle J représente le nombre de jours de pluie de la station et Jm la moyenne dans la région à laquelle elle appartient.

Formule B :

$$I = \frac{P \times J}{(T + 10) Jm}.$$

Reichel a appliqué cette formule à l'Allemagne en calculant Jm pour

---

(1) Em. de Martonne, *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 1395.

(2) H. Perrin, *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 1271.

tout le pays en bloc. En France, où la diversité des climats est plus grande, les contrastes se trouvent exagérés à l'excès comme le montrent les cartes (les chiffres ci-dessous en donnent une idée) :

	Paris.	Brest.	Toulouse.	Marseille.	Perpignan.
A	28	37	29	24	29
B	34	54	27	15	15

Jm ne saurait être calculé pour un État s'il est assez étendu. On peut espérer de meilleurs résultats en calculant une valeur Jm_φ fonction de la latitude, à condition de distinguer dans chaque fuseau continental le bord Ouest et le bord Est.

Formule C :

$$I = \frac{P \times J}{(T + 10) J m_\varphi}.$$

Nous avons calculé Jm_φ de degré en degré pour un fuseau de l'Ancien Monde comprenant les Iles Britanniques, la Belgique, la France, l'Italie, la Tunisie et l'Afrique occidentale française. Les valeurs obtenues sont, par elles-mêmes, intéressantes; les voici, de la zone 7 à 8° à la zone 57 à 58° :

106	100	94	88	82	66	56	46	36	22	18	14	10	5	3	2	1
0	5	10	15	20	25	36	48	60	72	84	87	91	94	98	102	106
110	115	119	124	136	148	160	172	185	189	194	198	203	208			

La carte montre l'amélioration obtenue (chiffres pour les mêmes stations) :

A	28	37	29	24	22
B	34	54	27	15	15
C	32	52	33	18	19

Il est possible de chercher dans une autre voie la différenciation des climats suivant le degré d'aridité. En mettant côte à côte les cartes dressées suivant la formule A pour l'année et pour le mois où l'Indice est le plus bas, on voit cette différenciation apparaître; dans le cas de la France la région méditerranéenne se distingue nettement. Cette constatation invite à combiner I moyenne annuelle avec i moyenne du mois le plus aride; et, après plusieurs essais, il est apparu que la combinaison la meilleure était aussi la plus simple, c'est-à-dire la moyenne arithmétique $(I + i) : 2$.

La comparaison de la carte établie suivant cette formule D avec celle de la formule A est significative (mêmes stations à titre d'exemple) :

A...................	28	37	29	24	22
D...................	25	29	22	15	15

Les résultats sont encore plus satisfaisants si les valeurs I et *i* sont obtenues par la formule C (chiffres des mêmes stations ci-dessous) :

E...................	28	39	25	10	14

La formule E est encore assez simple, n'utilisant que des valeurs de phénomènes observés dans un grand nombre de stations.

On ne saurait cependant dissimuler que la notation du nombre de jours de pluie n'est pas faite partout suivant les mêmes principes; en sorte qu'une application à une carte mondiale reste impossible, à moins d'établir des coefficients de réduction, bien difficiles à déterminer. Il est d'autant plus intéressant de remarquer que la formule D donne, par elle-même, une différenciation assez satisfaisante, comme le montrent les chiffres suivants calculés pour des stations choisies parmi des climats d'aridité réellement inégale (entre parenthèses les valeurs selon la formule A) :

Paris 25 (28); Marseille 17 (24); Jérusalem 12 (25); Alger 14 (27); Funchal 12 (24); Buenos-Aires 31 (37); Cordoba Argentine 16 (30); San Luis Arg. 13 (21); San Francisco 12 (24); Denver 16 (18).

La formule D paraît donc susceptible de donner, avec les observations météorologiques actuellement connues, une carte mondiale expliquant plus exactement les contrastes de l'hydrographie que celle dressée il y a six ans avec la formule A, suffisante seulement pour les cas extrêmes.

PALÉONTOLOGIE. — *Découverte paléontologique dans le sous-étage Llandeilo de l'Ordovicien de la Montagne-Noire.* Note de M. **Joseph Blayac** et Mlle **Marie Chaubet**, présentée par M. Ch. Jacob.

De récentes découvertes de Graptolites aux environs de Faugères et de Laurens (Hérault) apportent enfin une précision d'ordre paléontologique qui manquait aux formations ordoviciennes attribuées un peu trop largement, dans la Montagne-Noire, au sous-étage du Llandeilo.

On admettait jusqu'à ce jour, d'après J. Bergeron, que le Llandeilo était représenté par les célèbres *Schistes à Asaphes* de Cabrières. Ces Trilobites, la plupart de grande taille, s'y trouvent dans des nodules plats (*Tutteinstein*), désignés aussi sous le nom de

« gâteaux »; ils n'ont malheureusement encore été ni figurés, ni décrits. Les déterminations données par de Rouville et Delage (1) sont certainement entachées d'erreurs graves, puisque, à côté d'*Ogygia desiderata* Barr., *Asaphus Barrandei* Vern. et d'espèces nouvelles, se trouve *Monograptus*. Bergeron (2), convaincu de ces erreurs, se contente de signaler dans ces schistes *Asaphus Fourneti* Vern., espèce voisine d'*Asaphus glabrata* Salt. qui est connu à la fois dans l'Arenig et le Llandeilo. M. Ch. Barrois (3) cite, de cette formation, *Asaphus Fourneti* Vern., *Asaphus Graffi* Vern. et un grand *Niobe* voisin de *lata*, inconnus dans le Llandeilo classique, notamment dans celui de Bretagne.

M. J. Miquel place dans le Llandeilo une autre formation, celle des *Schistes à Calymmenes*, qui se dispose immédiatement au-dessous des schistes à « gâteaux ». Or ces Schistes à Calymmenes, qui font partie de la formation dite des *Schistes de Boutoury*, sont authentiquement de l'Arenig. M. Barrois (4) y signale en divers endroits, notamment à Saint-Nazaire-de-Ladarez (Hérault), une faune de *Phyllograptus, Didymograptus* et *Tetragraptus*, identique à celle de l'Arenig moyen du Pays de Galles. M. Axel Born (5) indique aussi avoir recueilli, dans les schistes de cette même localité, *Phyllograptus angustifolius* Hall et *Tetragraptus bryonoides* Hall de l'Arenig inférieur; il note que les principaux Tribolites qui s'y rencontrent, *Calymmene Aragoi* Rou., *Dalmanites socialis* Barr., *Ogygia glabatra* Salt., sont connus à la fois du Llandeilo et de l'Arenig.

Mentionnons enfin que M. Ch. Barrois (6) a trouvé, dans un gâteau des schistes à Asaphes de Cabrières, un Graptolite du genre *Didymograptus*, attribué par lui, mais avec doute, à *D. euodus* Lapw., caractérisrique partout des couches inférieures du Llandeilo.

A cet indispensable rappel des découvertes antérieures aux nôtres, nous sommes autorisés à ajouter que M. R. Böhm a rapporté au Laboratoire de Géologie de Montpellier un gâteau de Cabrières, dans lequel M. Thoral a reconnu un *Amphion*, Trilobite propre à l'Arenig, et un Graptolite que Miss G. Elles a bien voulu étudier et qu'elle attribue à *Didimograptus V-fractus* Salt, des zones 3 et 4 de l'Arenig inférieur et moyen.

Près de Laurens, M. Thoral et nous, nous avons découvert une faunule graptolitique dans des schistes gréseux, noirs, friables, en contact anormal avec le Dévonien. D'après J. Bergeron ces schistes seraient gothlandiens;

---

(1) *Géologie de Cabrières*, Montpellier, 1892, p. 29.
(2) *B. S. G. Fr.*, 3e série, 27, 1899, p. 640.
(3) *Ann. S. G. du Nord*, 33, 1904, p. 81.
(4) *Ibid.*, p. 78.
(5) *Senkenbergiana*, 1921, p. 190.
(6) *Ann. S. G. du Nord*, 20, 1892, p. 97.

mais il n'en cite aucun fossile. Or notre faunule, dont Mlle M. Chaubet a fouillé le gisement, comprend les espèces suivantes déterminées par Miss G. Elles : *Orthograptus acutus* Lapw. et *Climacograptus brevis* E. et W., cantonnés au Pays de Galles dans la zone 9 à *Nemagraptus gracilis* et la zone 10 à *Climacograptus peltifer* et *Mesograptus multidus*; *Climacograptus antiquus* Law., de la zone 8 à *Clyptograptus teretius culus* et des zones 9 et 10; enfin *Orthograptus intermedius* E. et W., de la zone 11 à *Climacograptus Wilsoni* et la zone 12 à *Dicranograptus Clingani*.

Les trois zones 8, 9, 10 appartiennent au Llandeilo supérieur (couches de Glenkiln). La 4e espèce, *Orthog. intermedius*, n'est connue que dans le Caradoc inférieur (zones 11 et 12).

Tous ces Graptolites ont été recueillis, sinon dans la même couche, du moins dans des feuillets qui se superposent sur une épaisseur de 40^cm.

En résumé : 1° les schistes à Calymmenes de Saint-Nazaire-de-Ladarez, comme les schistes de Boutoury, font partie de l'Arenig et non du Llandeilo; 2° les schistes à gâteaux de Cabrières n'appartiennent pas entièrement au Llandeilo, mais une partie, qui reste à délimiter, est bien de l'Arenig; 3° les deux genres *Climacograptus* et *Orthograptus* étaient inconnus jusqu'à ce jour dans la Montagne-Noire; 4° le Llandeilo supérieur est désormais authentifié par la faunule graptolitique de Laurens; 5° au total, l'Ordovicien est donc au complet dans la Montagne-Noire.

AGRONOMIE. — *Absorption de l'azote nitrique et de l'azote ammoniacal par les plantes supérieures.* Note de M. **Pierre Dopter** et Mlle **Thérèse Frémont**, présentée par M. P. Viala.

Le but de nos recherches a été d'établir d'une façon précise, au laboratoire, s'il y avait, pour une plante cultivée dans son milieu naturel, une différence de développement suivant que l'azote minéral était fourni sous forme nitrique ou ammoniacale.

Après les expériences classiques de Muntz, les essais pratiqués jusqu'à ces dernières années avaient utilisé surtout des milieux artificiels (Mazé, Prjanischnikow). Au moment où nous-mêmes faisions des expériences d'approche, Brioux entreprenait un travail similaire en protégeant sa terre d'expérience contre l'action des ferments nitrifiants par une légère acidité.

Lemoigne et Dupic obtenaient en même temps en pleine terre des résultats analogues à ceux qui étaient observés *in vitro*.

Il nous a semblé intéressant de refaire des essais dans la terre préalablement stérilisée. La technique que nous avons peu à peu mise au point nous a montré qu'il était possible d'obtenir des récoltes normales de maïs en partant de graines stérilisées, puis germées et transplantées aseptiquement dans des pots renfermant de la terre stérile. La technique des expériences sera décrite dans un Mémoire ultérieur.

Tous les pots ont été amenés par du gravier à une tare uniforme et ont été remplis de $7^{kg},100$ d'une terre à 18 pour 100 d'humidité. Chaque vase a reçu une même dose de $0^{g},500$ de P^2O^5 soluble du superphosphate et de $0^{g},500$ de K^2O du chlorure.

Sur les quinze pots mis en expérience, cinq ont reçu $0^{g},500$ d'azote du sulfate d'ammoniaque et cinq autres $0^{g},500$ d'azote du nitrate de soude.

Après germination et transplantation aseptiques des plantules de maïs, l'humidité des pots a été maintenue constante par addition aseptique d'eau distillée stérile et le renouvellement de l'atmosphère intérieure a été assuré par injections régulières d'égales quantités d'air filtré sur coton.

L'expérience, mise en route le 8 mars, a été arrêtée le 30 juillet, date d'apparition des fleurs. Les pots ont été ouverts; des échantillons de terre ont été prélevés pour analyse et contrôles bactériologiques, et les plantes ont été intégralement extraites par délayage et libération des racines sous un jet d'eau.

Tiges et racines ont été hachées séparément puis séchées et pesées; les résultats obtenus ont, en moyenne, été les suivants :

Nature de l'essai.	Matière sèche de tige.	Indice de comparaison.	Matière sèche de racine.	Indice de comparaison.	Matière sèche totale.	Indice de comparaison.
Sans N	6,50	100	1,8	100	8,30	100
Avec N de NH^3 ..	7,14	109,8	2,3	127,7	9,44	113,7
Avec N de NO^3 ..	7,20	110,7	2,5	138,8	9,70	116,8

Ces chiffres montrent que, en pots stériles, l'azote nitrique s'est révélé quelque peu supérieur à l'azote ammoniacal, quant à la totalité de matière sèche produite; la différence vient surtout des racines, fait qui avait déjà été mis en évidence par d'autres expérimentateurs et tout récemment par Brioux.

Évaluant ensuite la quantité d'azote exporté par la récolte, nous avons, en moyenne, obtenu les résultats suivants :

TABLEAU I.

Nature de l'essai.	Azote, en grammes, exporté par la plante.			Indice de comparaison.
	Tiges.	Racines.	Total.	
Sans N	0,189	0,017	0,206	100
Avec N de NH^3	0,238	0,032	0,270	126,7
Avec N de NO^3	0,236	0,048	0,284	137,8

L'azote a, d'autre part, été dosé dans la terre au début et à la fin de l'expérience; des chiffres trouvés, il résulte que chaque pot contenait en moyenne, compte tenu de l'azote ajouté :

TABLEAU II.

Nature de l'essai.	Azote ammoniacal			Azote nitrique			Différence totale.
	avant.	après.	Écart.	avant.	après.	Écart.	
Sans N	0,120	0,081	0,039	0,818	0,650	0,168	0,207
Avec N de NH^3	0,620	0,468	0,152	0,818	0,707	0,111	0,263
Avec N de NO^3	0,120	0,116	0,004	1,318	0,974	0,344	0,348

La diminution d'azote de la terre correspond sensiblement à la quantité absorbée par la récolte, sauf dans le cas de la série traitée au nitrate dont il ne sera pas tenu compte, la différence étant trop importante pour ne pas être due à un phénomène étranger au contrôle lui-même.

L'examen des autres chiffres montre que la plante a absorbé l'azote ammoniacal incorporé à la terre, fait déjà connu par les essais opérés en milieux artificiels.

Mais nous voyons que, d'une part (Tableau I), l'augmentation de matière sèche est légèrement plus importante (3 pour 100) en faveur de l'azote nitrique, et que, d'autre part (Tableau II), la quantité d'azote nitrique exporté est plus considérable (10 pour 100 environ) que celle d'azote ammoniacal. Ceci est en contradiction avec les résultats obtenus en milieux artificiels dont l'azote ammoniacal était absorbé avant l'azote nitrique.

Il semble donc logique de penser que c'est la nature du milieu qui a une influence sur le phénomène, et, sans doute, le pouvoir absorbant de la terre vis-à-vis de l'ammoniaque.

C'est dans cet ordre d'idées que nous comptons poursuivre nos recherches.

BACTÉRIOLOGIE. — *Sur un pigment élaboré par le bacille diphtérique.* Note [1] de MM. **Mladen Paić** et **Marcel Philippe**, présentée par M. G. Urbain.

Levaditi, Loiseau, Paić, Philippe et Haber [2] ont montré que les milieux de culture dans lesquels se sont développés des bacilles diphtériques présentent, dans l'extrême violet, une bande d'absorption. Nous avons poursuivi ce travail afin de préciser l'origine de cette bande et nous exposons dans la présente Note les résultats obtenus.

I. En laissant en contact, à 0°C., pendant 40 heures, quelques grammes de membrane de collodion [3] avec 10^{cm^3} d'eau et 10^{cm^3} de bouillon-toxine [4], on remarque que la couleur du bouillon passe du brun foncé au jaune clair, tandis que la membrane se colore en brun. En examinant le spectre d'absorption et la toxicité du liquide surnageant, on constate, par comparaison des différences $\delta_{max} - \delta_{min}$, que la bande d'absorption a perdu 70 pour 100 environ de son intensité, par rapport au bouillon-toxine initial, mais que la toxicité n'a pas diminué (*fig.* 1). Il est donc évident que la bande d'absorption ne provient pas de la toxine diphtérique, mais d'une substance pigmentaire, élaborée par le bacille diphtérique. De la position de la bande on peut conclure que ce pigment doit probablement contenir dans sa molécule des groupes pyrroliques, comme en contiennent l'hémoglobine et le cytochrome [5].

II. Levaditi et ses collaborateurs ont déjà remarqué que les milieux dans lesquels s'est développé le bacille diphtérique *atoxique* ne montrent pas la bande caractéristique, c'est-à-dire que ce bacille ne forme pas le pigment en question. Nous avons examiné les milieux dans lesquels ont été cultivés d'autres microbes, tels que le bacille pseudo-diphtérique

(1) Séance du 2 janvier 1935.

(2) *C. R. Soc. Biol.*, **116**, 1934, p. 609.

(3) La membrane a été fraîchement préparée et estérilisée à 100°C.

(4) Temps d'incubation de la culture à 36°C, : 12 jours. La valeur de la toxine mesurée par la méthode de floculation de Ramon correspondait à 37 unités antigéniques par centimètre cube.

(5) V. Henri et R. Wurmser, *C. R. Soc. Biol.*, **72**, 1912, p. 1039; F. Vlès, *Arch. Phys. biol.*, **1**, 1923, p. 1; G. Appell-Duclaux, *Thèse*, Paris, 1931.

d'Hoffmann [1], le bacille paratyphique, le bacille tétanique, le bacille dysentérique et le staphylocoque. Dans aucun de ces cas on n'a pu déceler la bande d'absorption correspondant à ce pigment [2]. Celui-ci paraît donc être caractéristique du bacille de Lœffler et accompagner la formation de la toxine diphtérique.

III. La figure 2 montre la variation de la concentration de la toxine

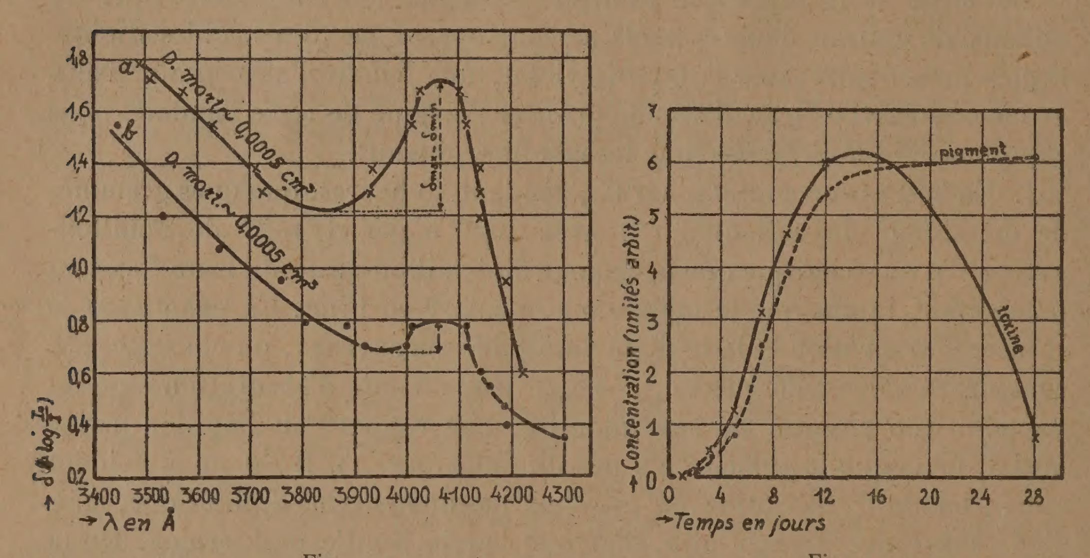


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes d'absorption : *a*, bouillon-toxine dilué 1 : 1 ; *b*, le même bouillon-toxine après contact avec du collodion. Épaisseur de la couche : 1 cm.

Fig. 2. — Concentration de la toxine et du pigment diphtérique en fonction du temps d'incubation à 36° C.

et du pigment diphtérique en fonction du temps de culture. La concentration du pigment est supposée approximativement proportionnelle à la différence $\delta_n - \delta$, où δ_n est la densité optique de l'échantillon de bouillon de $n^{\text{ième}}$ jour et δ la densité optique du bouillon initial non ensemencé, pour la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption ($x = 4080$ Å). La concentration de la toxine est supposée inversement proportionnelle à la dose mortelle pour le cobaye. On voit que, dans la phase du développe-

---

(1) Cette souche correspond à un bacille dont la morphologie, les caractères culturaux et biochimiques sont rigoureusement ceux du bacille diphtérique pathogène, sauf un seul : l'absence totale de pouvoir toxique.

(2) Voir aussi F. Vlès, *Comptes rendus*, 171, 1920, p. 524 et 552.

ment des microbes (du 1er au 12e jour), la concentration du pigment augmente parallèlement à celle de la toxine, mais qu'elle ne diminue pas quand la toxine commence à s'atténuer.

IV. En dialysant le bouillon-toxine diphtérique à travers un sac de collodion, le pigment est partiellement adsorbé par la membrane, mais le reste la traverse facilement. Ainsi dans une expérience où le sac de collodion, contenant 10$^{cm^3}$ de bouillon-toxine, était placé dans 90$^{cm^3}$ d'eau, on a trouvé, par comparaison de $\delta_{max} - \delta_{min}$, après 40 heures de dialyse à 0°C, que 10 pour 100 de pigment sont restés à l'intérieur du sac, 40 pour 100 l'ont traversé et 50 pour 100 ont été adsorbés. La concentration du pigment était environ deux fois plus grande à l'intérieur du sac que dans le liquide extérieur. Par contre la toxicité pour le cobaye était environ cent fois plus grande à l'intérieur qu'à l'extérieur du sac. Cela signifie que le pigment diffuse plus rapidement à travers le sac que la toxine diphtérique et que la dialyse peut être considérée, ainsi que l'adsorption sur le collodion, comme un moyen physique de purification de la toxine.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *De l'importance de la porte d'entrée dans l'évolution du sarcome d'Ehrlich.* Note de MM. **Alexandre Besredka** et **Ludwig Gross**, présentée par M. F. Mesnil.

A la suite des recherches de l'un de nous sur le charbon et le rôle dévolu à la peau dans l'infection et dans l'immunité ([1]), nous nous sommes demandé si le sarcome de la souris ne variait pas dans sa virulence suivant la nature des cellules avec lesquelles il vient en contact et surtout suivant que le sarcome est inoculé sous la peau ou dans la peau.

Nous avons déjà pu nous rendre compte ([2]) qu'une émulsion finement triturée de sarcome, introduite à une dose convenable (0^{g},03) sous la peau, dans les muscles ou dans le péritoine, donne toujours naissance à une tumeur. Celle-ci fait son apparition invariablement au point de l'inoculation après 6-9 jours; elle augmente progressivement et tue irrrévocablement la souris au bout de 3-5 semaines; nous avons eu l'occasion d'observer depuis quelques années des milliers de ces souris et jamais nous n'avons vu une tumeur régresser spontanément.

([1]) A. Besredka, *Ann. Inst. Pasteur*, 35, 1921, p. 421.

([2]) A. Besredka et L. Gross, *Ann. Inst. Pasteur*, 53, 1934, p. 341.

Or, si la tumeur est inoculée non pas sous la peau, mais dans l'épaisseur même de la peau, notamment dans sa couche superficielle, on assiste à un phénomène tout différent : quelques jours ou deux ou trois semaines au plus tard, après l'inoculation, on voit apparaître, au point de la pénétration de l'aiguille, une petite tumeur qui fait corps avec la peau. Cette tumeur se développe lentement et atteint dans les jours qui suivent les dimensions d'un pois ou d'un grain de café.

A ce stade de développement, la tumeur intracutanée présente la même structure histologique et la même virulence que le sarcome d'origine. Lorsqu'on l'excise d'une façon aussi radicale que possible, deux cas peuvent se présenter : ou la plaie se cicatrise sans laisser de séquelles, ou l'on constate des métastases au bout de quelques semaines. Quant à la tumeur excisée, elle produit, inoculée sous la peau d'une souris neuve, une tumeur sarcomateuse caractéristique.

Tandis que cette tumeur intracutanée, dès qu'elle subit un traumatisme, est suivie à brève échéance d'une métastase, abandonnée à son propre sort, à la condition que l'on n'y touche plus, elle subit dans un grand nombre de cas, au bout de quelques jours, une régression remarquable : au lieu d'être rénitente, elle se flétrit, se ramollit, se recouvre d'une croûte pareille à celle que l'on voit dans le charbon et, en ce cas, elle finit, au bout de deux à trois semaines environ, par disparaître, ce que l'on n'observe pas chez les souris inoculées sous la peau.

A 15h35m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16h.

A. Lx.

